

**Bibliographic Fields****Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開2003-206344(P2003-206344 A)	Japan Unexamined Patent Publication 2003- 206344 (P2003- 206344A)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年7月22日(2003. 7. 22)	Heisei 15*July 22* (2003.7.22)

**Public Availability**

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年7月22日(2003. 7. 22)	Heisei 15*July 22* (2003.7.22)

**Technical**

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
ポリエステルチップ	POLYESTER CHIP
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
C08G 63/88	C08G 63/88
【FI】	[FI]
C08G 63/88	C08G 63/88
【請求項の数】	[Number of Claims]
3	3
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
15	15
【テーマコード(参考)】	[Theme Code (For Reference)]
4J029	4J029
【F ターム(参考)】	[F Term (For Reference)]
4J029 AA03 AB07 AC01 AC02 BA02 BA03 BA04 BA05 BB13A BD07A BF25 CA02 CA04 CA05 CA06 CB05A CB06A CB10A CB12A CC06A CD03 EC06A FB07 FC03 FC08 FC36 FC38 HA01 HB01 HB06 KH08	4J029 AA03 AB07 AC01 AC02 BA 02 BA 03 BA 04 BA 05 BB13A BD07A BF25 CA02 CA04 CA05 CA06 CB05A CB06A CB10A CB12A CC06ACD 03 EC 06A FB07 FC03 FC08 FC36 FC38 HA01 HB01 HB06 KH08

**Filing**

【審査請求】	[Request for Examination]
--------	---------------------------

有

\*

(21)【出願番号】

特願2002-367581(P2002-367581)

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2002-367581 (P2002-367581)

(22)【出願日】

平成11年9月2日(1999.9.2)

(22) [Application Date]

1999 September 2\* (1999.9.2)

(62)【分割の表示】

特願平11-249064の分割

(62) [Divisional Parent]

Japan Patent Application Hei 11-249064\*\*\*

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000003160

000003160

【氏名又は名称】

[Name]

東洋紡績株式会社

TOYOB0 CO. LTD. (DB 69-053-8160)

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 2-2-8

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

原 厚

\* \*

【住所又は居所】

[Address]

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.  
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \*

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

松井 義直

Matsui Yoshinao

【住所又は居所】

[Address]

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.  
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \*

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

園田 博俊

Sonoda Hirotoshi

【住所又は居所】

[Address]

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.  
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \*

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

衛藤 嘉孝

【住所又は居所】

滋賀県滋賀郡志賀町高城248番の20

**Agents**

(74)【代理人】

【識別番号】

100102211

【弁理士】

【氏名又は名称】

森 治（外1名）

**Abstract**

(57)【要約】

【課題】

ポリエステルチップの水処理時の処理槽や配管の汚れを少なくし、ボトルの透明性や口栓部結晶化が良好で、成形時での金型汚れを発生させにくいポリエステルチップを提供すること。

【解決手段】

処理層中でポリエステルチップを水処理して得たポリエステルチップであって、該ポリエスチルのファイン含量が20ppm以下とする。

[Name]

Eto Yoshitaka

[Address]

Shiga Prefecture Shiga-gun Shiga-cho Takashiro 248\*\*20

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100102211

[Patent Attorney]

[Name]

\* \* (1 other)

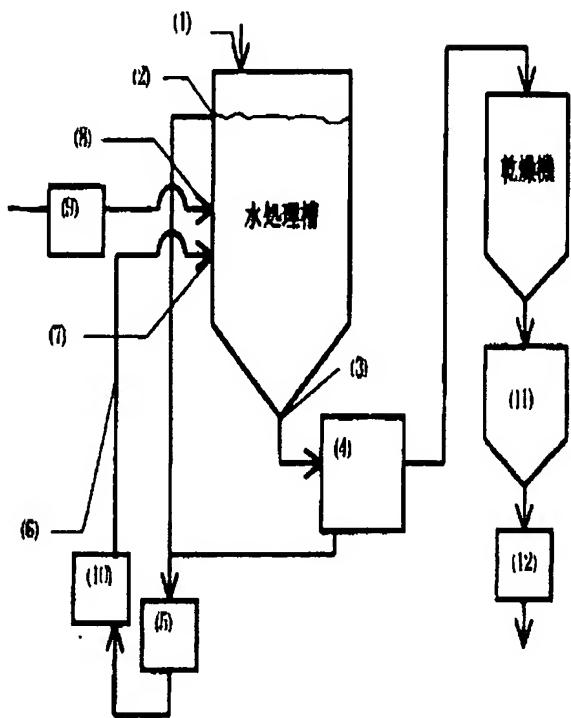
(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

To decrease treatment tank at time of water treatment of polyester chip and the soiling of pipe, transparency and mouth part crystallization of bottle being satisfactory, generating mold fouling when forming, offer difficult polyester chip.

[Means to Solve the Problems]

water treatment doing polyester chip in treated layer, with polyester chip which it acquires, fine content of said polyester makes 20 ppm or less.



### Claims

#### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項 1】

処理層中でポリエスチルチップを水処理して得たポリエスチルチップであって、該ポリエスチルのファイン含量が 20ppm 以下であることを特徴とするポリエスチルチップ。

#### 【請求項 2】

ポリエスチルが、極限粘度 0.55~1.30 デシリットル/グラムの主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエスチルであることを特徴とする請求項 1 記載のポリエスチルチップ。

#### 【請求項 3】

ポリエスチルが、主たる繰り返し単位がエチレンナフタレートから構成されるポリエスチルであることを特徴とする請求項 1 記載のポリエスチルチップ。

### Specification

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

#### [Claim(s)]

#### [Claim 1]

water treatment doing polyester chip in treated layer , with polyester chip which itacquires, fine content of said polyester is 20 ppm or less and polyester chip . which is made feature

#### [Claim 2]

polyester , main repeat unit of intrinsic viscosity 0.55~1.30deciliter /gram is polyester which configuration isdone from ethylene terephthalate and polyester chip . which is stated in Claim 1 which is made feature

#### [Claim 3]

polyester , main repeat unit is polyester which configuration is done from ethylene naphthalate and polyester chip . which is stated in Claim 1 which is made feature

#### [Description of the Invention]

#### [0001]

#### [Technological Field of Invention]

本発明は、ボトルをはじめとして、フィルム、シート成形用などに用いられるポリエスチルチップに関する、さらに詳しくは、成形品の透明性及び結晶化コントロール性に優れ、成形時に金型汚れが発生しにくいポリエスチルチップに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレートなどのポリエスチルは、機械的性質及び化学的性質が共に優れているため、工業的価値が高く、繊維、フィルム、シート、ボトルなどとして広く使用されている。

## 【0003】

調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類及びその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されている。

## 【0004】

これらのうちでポリエスチルは機械的強度、耐熱性、透明性及びガスバリアー性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器の素材として最適である。

このようなポリエスチルは射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用ブリフォームを成形し、このブリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形した後ボトルの胴部を熱処理(ヒートセット)して中空成形容器に成形され、さらに必要に応じてボトルの口栓部を熱処理(口栓部結晶化)させるのが一般的である。

## 【0005】

ところが、従来のポリエスチルには、環状三量体などのオリゴマー類が含まれており、このオリゴマー類が金型内面や金型のガスの排気口、排気管に付着することによる金型汚れが発生しやすかった。

## 【0006】

また、ポリエスチルは、副生物であるアセトアルデヒドを含有する。

ポリエスチル中のアセトアルデヒド含量が多い場合には、これから成形された容器やその他包装等の材質中のアセトアルデヒド含量も多くなり、該容器等に充填された飲料等の風味や臭いに影響を及ぼす。

したがって、従来よりポリエスチル中のアセトアルデヒド含量を低減するために種々の方策が

As for this invention, it regards polyester chip which is used for one for film , sheet molding etc with bottle as beginning, furthermore details are superior in transparency and crystallization control characteristic of molded article , when forming regard polyester chip which mold fouling is difficult to occur.

## [0002]

## [Prior Art]

As for polyethylene terephthalate or other polyester , because mechanical property and chemical property are superiortogether, industrial value is high, is used widely as fiber , film , sheet , bottle etc.

## [0003]

As material of flavoring , oil , beverage , cosmetics , detergent or other vessel , various resin is adopted according to types and its use objective of fullness contents .

## [0004]

Because among these polyester is superior in mechanical strength , heat resistance , transparency and gas barrier property ,it is a optimum as material of vessel for especially juice , chilled beverage , carbonated beverage or other beverage filling .

As for polyester a this way supplying to injection molding machine or other molding machine , preform for the hollow molded article it forms, inserts this preform in mold of specified geometry and the drawing blow molding after doing, shaft of bottle thermal processing (heat set ), it forms in hollow molding vessel , furthermore mouth part of according to need bottle thermal processing it is general(mouth part crystallization ).

## [0005]

However, cyclic trimer or other oligomers was included by conventional polyester , mold fouling was easy tooccur by fact that this oligomers deposits in exhaust port , exhaust pipe of gas of mold interior surface and mold .

## [0006]

In addition, polyester contains acetaldehyde which is a by-product .

When acetaldehyde content in polyester is many, container which formed from nowon and in addition also acetaldehyde content in material of packing or other becomes many, exerts influence on beverage or other flavor and odor which arefilled in said container etc.

Therefore, from until recently various measure was taken in order todecrease acetaldehyde content in polyester .

採られてきた。

**【0007】**

近年、ポリエチレンテレフタレートを中心とするポリエステル製容器は、ミネラルウォーターやウーロン茶等の低フレーバー飲料用の容器として使用されるようになってきた。

このような飲料の場合は、一般にこれらの飲料を熱充填したり又は充填後加熱して殺菌されるが、飲料容器のアセトアルデヒド含量の低減だけではこれらの内容物の風味や臭いが改善されないことが分かってきた。

**【0008】**

また、飲料用金属缶については、工程簡略化、衛生性、公害防止等の目的から、その内面にエチレンテレフタレートを中心とする繰り返し単位とするポリエステルフィルムを被覆した金属板を利用して製缶する方法が採られるようになってきた。

この場合にも、内容物を充填後高温で加熱殺菌されるが、この際アセトアルデヒド含量の低いフィルムを使用しても内容物の風味や臭いが改善されないことが分かってきた。

**【0009】**

このような問題点を解決する方法として、特開平3-47830号公報にはポリエチレンテレフタレートを水処理する方法が開示されている。

**【0010】**

しかし、水処理の段階において、ポリエステルチップに付着しているファイン(樹脂微粉末)が処理水に浮遊、沈殿し処理槽壁や配管壁に付着して、配管を詰まらせたり、処理槽や配管の洗浄を困難にさせる等の問題が生じた。

**【0011】**

さらに処理水に浮遊、沈殿し処理槽壁や配管壁に付着したファインがポリエステルチップに再度付着して、成形時での結晶化が促進され、透明性の悪いボトルとなり、また口栓部結晶化後の口栓部寸法が規格に合わなくなってキャップング不良となる問題等が生じた。

**【0012】**

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、従来技術の問題点を解決することに

order to decrease acetaldehyde content in polyester.

**【0007】**

Recently, polyester vessel which designates polyethylene terephthalate as center reached point where it is used as vessel for mineral water and oolong tea or other low flavor beverage.

In case of beverage a this way, generally hot filling doing or after being filled heating these beverage and/or and/or sterilization it is done, but with just decrease of acetaldehyde content of beverage vessel flavor and the odor of these contents are not improved understood.

**【0008】**

In addition, it reached point where method which can manufacture is done is taken from process shortening, hygiene, pollution prevention or other objective, making use of metal plate which polyester film which designates ethylene terephthalate as main repeat unit in interior surface sheath is done concerning metal can for beverage.

In case of this, contents after being filled heat sterilization is done with high temperature, but this occasion using film where acetaldehyde content is slow, flavor and odor of contents are not improved understood.

**【0009】**

method which water treatment does polyethylene terephthalate to Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-47830 disclosure as method which solves problem a this way, is disclosed.

**【0010】**

But, or other problem where fine (resin fine powder) which has deposited in polyester chip in step of water treatment, to treated water floats, precipitates and deposits in treatment tank wall, and pipe wall can plug pipe, makes washing treatment tank and pipe difficult occurred.

**【0011】**

Furthermore to treated water it floated and precipitated and fine which deposits in treatment tank wall and pipe wall depositing for the second time in polyester chip, crystallization when forming was promoted, became bottle where transparency is bad, in addition mouth part dimension after the mouth part crystallization stopped being agreeable to standard and problem etc which becomes capping deficiency occurred.

**【0012】**

**【Problems to be Solved by the Invention】**

As for this invention, there are times when problem of Prior

あり、ポリエスチルチップの水処理時の処理槽や配管の汚れを少なくし、ボトルの透明性や口栓部結晶化が良好で、成形時での金型汚れを発生させにくいポリエスチルチップを提供することを目的としている。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のポリエスチルチップは、処理層内でポリエスチルチップを水処理して得たポリエスチルチップであって、該ポリエスチルのファイン含量が 20ppm 以下であることを特徴とする。

## 【0014】

ここで、ファインとは JIS-Z8801 による呼び寸法  $425 \mu\text{m}$  の標準網篩いを通過したポリエスチルの微粉末を意味し、ファイン量は下記の測定法によって測定する。

## 【0015】

この場合において、ポリエスチルが、極限粘度  $0.55\sim1.30$  デシリットル/グラムの主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエスチルとすることができます。

## 【0016】

また、ポリエスチルが、主たる繰り返し単位がエチレンナフタレートから構成されるポリエスチルとすることができます。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明のポリエスチルチップの実施の形態について説明する。

## 【0018】

本発明に用いられるポリエスチルは、好ましくは、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とから得られる結晶性ポリエスチルであり、さらに好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 85 モル%以上含むポリエスチルであり、特に好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 95 モル%以上含むポリエスチルである。

## 【0019】

本発明に用いられるポリエスチルを構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導

Art is solved, decrease treatment tank at time of water treatment of polyester chip and soiling of pipe, transparency and mouth part crystallization of bottle are satisfactory, generating mold fouling when forming, it offers the difficult polyester chip it has made objective.

## [0013]

## [Means to Solve the Problems]

In order to achieve above-mentioned objective, as for polyester chip of this invention, water treatment doing polyester chip in treated layer, with polyester chip which it acquires, fine content of said polyester is 20 ppm or less, it makes feature.

## [0014]

Here, fine it calls with JIS -Z8801 and it means fine powder of the polyester which passes standard net sieve of dimension  $425;\mu\text{m}$ , measures fine quantity with below-mentioned measurement method.

## [0015]

In case of this putting, polyester, can designate main repeat unit of intrinsic viscosity  $0.55\sim1.30\text{deciliter}/\text{gram}$  as polyester which configuration is done from ethylene terephthalate.

## [0016]

In addition, polyester, can designate main repeat unit as polyester which configuration is done from ethylene naphthalate.

## [0017]

## [Embodiment of the Invention]

You explain below, concerning embodiment of polyester chip of this invention.

## [0018]

As for polyester which is used for this invention, with crystalline polyester which is acquired from aromatic dicarboxylic acid component and glycol component mainly preferably, furthermore preferably, aromatic dicarboxylic acid unit 85 mole % or more of acid component with polyester which is included, the particularly preferably, aromatic dicarboxylic acid unit 95 mole % or more of acid component is polyester which is included.

## [0019]

You can list terephthalic acid, 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid, diphenyl-4, 4'-dicarboxylic acid, diphenoxyl ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid and its functional derivative etc configuration is done polyester which is used for this invention as aromatic dicarboxylic acid

体等が挙げられる。

## 【0020】

また、本発明に用いられるポリエステルを構成するグリコ-ル成分としては、エチレングリコ-ル、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール等が挙げられる。

## 【0021】

前記ポリエステル中に共重合して使用される酸成分としては、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニ-ル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマ-酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

## 【0022】

前記ポリエステル中に共重合して使用されるグリコ-ル成分としては、エチレングリコ-ル、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレンジカルボン酸、ポリブチレンジカルボン酸等のポリアルキレンジカルボン酸などが挙げられる。

## 【0023】

さらに、ポリエステルが実質的に線状である範囲内で多官能化合物、例えばトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸、グリセリン、ペントエリスリトール、トリメチロ-ルプロパン等を共重合してもよく、また单官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてよい。

## 【0024】

本発明に用いられるポリエステルの好ましい一例は、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を 85 モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのはエチレンテレフタレート単位を 95 モル%以上含む線状ポリエステル、すなわち、ポリエチレンテレフタレ-ト(以下、PET と略称)である。

component which.

## [0020]

In addition, you can list ethyleneglycol , trimethylene glycol , tetramethylene glycol , cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic glycol etc configuration is done polyester which is used for this invention as glycol component which.

## [0021]

Copolymerizing in aforementioned polyester , you can list terephthalic acid , 2, 6 -naphthalenedicarboxylic acid , isophthalic acid , diphenyl -4, 4'-dicarboxylic acid , diphenoxyl ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid , p- hydroxybenzoic acid , hydroxycaprylic acid or other oxyacid and its functional derivative , adipic acid , sebacic acid , succinic acid , glutaric acid , dimer acid or other aliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative , hexahydroterephthalic acid , hexahydroisophthalic acid , cyclohexane dicarboxylic acid or other cycloaliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative etc as acid component which is used.

## [0022]

Copolymerizing in aforementioned polyester , you can list alkylene oxide adduct or other aromatic glycol , polyethylene glycol , polybutylene glycol or other polyalkylene glycol etc of ethyleneglycol , trimethylene glycol , tetramethylene glycol , diethylene glycol , neopentyl glycol or other aliphatic glycol , bisphenol A , bisphenol A as glycol component which is used.

## [0023]

Furthermore, it is possible to copolymerize polyfunctional compound , for example trimellitic acid , trimesic acid , pyromellitic acid , tri carbaryl acid , glycerine , pentaerythritol , trimethylolpropane etc inside the range where polyester is linear state substantially, in addition to copolymerize monofunctional compound , for example benzoic acid , naphthoic acid etc is possible.

## [0024]

As for one example where polyester being used for this invention is desirable, main repeat unit with polyester which configuration is done, furthermore with linear polyester which preferably ethylene terephthalate unit 85 mole % or more is included, as for especially being desirable is linear polyester , namely, polyethylene terephthalate (Below, PET and abbreviation) which ethylene terephthalate unit 95 mole % or more is included from ethylene terephthalate .

る。

【0025】

また、本発明に用いられるポリエステルの好ましい他の一例は、主たる繰り返し単位がエチレン-2、6-ナフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン-2、6-ナフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレン-2、6-ナフタレート単位を95モル%以上含む線状ポリエステル、すなわち、ポリエチレンナフタレートである。

【0026】

上記のポリエステルは、従来公知の製造方法によって製造することができる。

すなわち、PETの場合には、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、又は、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。

さらに極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含量等を低下させるために固相重合を行ってもよい。

【0027】

前記溶融重縮合反応は、回分式反応装置で行ってもよいしまた連続式反応装置で行ってもよい。

これらいずれ的方式においても、溶融重縮合反応は1段階で行ってもよいし、また多段階に分けて行ってもよい。

固相重合反応は、溶融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことができる。

溶融重縮合と固相重合は連続で行ってもよいし、分割して行ってもよい。

【0028】

直接エステル化法による場合は、重縮合触媒としてGe、Sb、Tiの化合物が用いられるが、特にGe化合物又はこれとTi化合物の混合使用が好都合である。

【0029】

[0025]

In addition, as for other one example where polyester which is used for this invention is desirable, main repeat unit with polyester which configuration is done, furthermore with linear polyester which preferably ethylene -2, 6 -naphthalate unit 85 mole % or more is included, as for especially being desirable, is linear polyester , namely, polyethylene naphthalate which the ethylene -2, 6 -naphthalate unit 95 mole % or more is included from ethylene -2, 6 -naphthalate .

[0026]

It can produce above-mentioned polyester , with manufacturing method of prior public knowledge .

In case of namely, PET , other copolymer component reacting directly with the terephthalic acid , and ethyleneglycol and necessity to remove water and other copolymer component reacting esterification after doing, with direct esterification , , or dimethyl terephthalate and ethyleneglycol and necessity to do condensation polymerization under vacuum to remove methyl alcohol , after ester exchange , It is produced by transesterification method which does condensation polymerization under vacuum .

Furthermore increasing intrinsic viscosity , acetaldehyde content etc it is possible to do solid phase polymerization in order to decrease.

[0027]

Stripe which it is possible to do with batch equipment it is with the continuous reaction device it is possible to do aforementioned melt condensation polymerization reaction .

And it is possible regarding these whichever system to do melt condensation polymerization reaction with single step and, in addition dividing into multiple steps , it ispossible to do.

Similarity to melt condensation polymerization reaction , it does solid phase polymerization reaction , with batch equipment or continuous equipment , it ispossible .

melt condensation polymerization and solid phase polymerization may do with continuation and, dividing, it ispossible to do.

[0028]

With direct esterification when, it can use compound of Ge, Sb , Ti, as condensation catalyst ,but especially Gecomponent or this and mixed use of Ticomponent is the conducive .

[0029]

Ge 化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末又はエチレングリコールのスラリー、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液又はこれにエチレングリコールを添加加熱処理した溶液等が使用されるが、特に本発明で用いるポリエステルを得るには二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液、又はこれにエチレングリコールを添加加熱した溶液を使用するのが好ましい。

これらの重縮合触媒はエステル化工程中に添加することができる。

Ge 化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル樹脂中の Ge 残存量として 10~150ppm、好ましくは 13~100ppm、さらに好ましくは 15~70ppm である。

#### 【0030】

Ti 化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネート及びそれらの部分加水分解物、亜酸チタニル、亜酸チタニルアンモニウム、亜酸チタニルナトリウム、亜酸チタニルカリウム、亜酸チタニカルシウム、亜酸チタニルストロンチウム等の亜酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。

Ti 化合物は、生成ポリマ-中の Ti 残存量として 0.1~10ppm の範囲になるように添加する。

#### 【0031】

Sb 化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。

Sb 化合物は、生成ポリマ-中の Sb 残存量として 50~250ppm の範囲になるように添加する。

#### 【0032】

また、安定剤として、磷酸、ポリ磷酸やトリメチルfosfate等の磷酸エステル類等を使用するのが好ましい。

これらの安定剤はテレフタル酸とエチレングリコールのスラリー調合槽からエステル化反応工程中に添加することができる。

P 化合物は、生成ポリマ-中の P 残存量として 5~100ppm の範囲になるように添加する。

#### 【0033】

As Gecomound , slurry , crystalline germanium dioxide of irregular germanium dioxide , crystalline germanium dioxide powder or ethyleneglycol solution which the thermal decomposition is done or solution etc which ethyleneglycol addition heat treatment isdone is used for water in this, but to obtain polyester which isused with especially this invention , germanium dioxide in water solution , which thermal decomposition is done or it is desirable in this to use solution which itadds heats ethyleneglycol .

It can add these condensation catalyst in esterification step .

When Gecomound is used, amount used 10 - 150 ppm , preferably 13~100ppm , furthermore is the preferably 15~70ppm as Geresidual amount in polyester resin .

#### 【0030】

As Ticompound , you can list tetraethyl titanate , tetraisopropyl titanate , tetra -n- propyl titanate , tetra -n- butyl titanate or other tetraalkyl titanate and those partial hydrolysis product , oxalic acid titanyl , oxalic acid titanyl ammonium , oxalic acid titanyl sodium , oxalic acid titanyl potassium , oxalic acid titanyl calcium , oxalic acid titanyl strontium or other oxalic acid titanyl compound , titanium trimellitate , titanium sulfate , titanium chloride etc.

In order to become range of 0.1 - 10 ppm as Tiresidual amount in produced polymer ,it adds Ticompound .

#### 【0031】

As Sb compound , you can list antimony trioxide , antimony acetate , antimony tartrate , potassium antimony tartrate , antimony oxychloride , antimony glycolate , antimony pentoxide , triphenyl antimony etc.

In order to become range of 50 - 250 ppm as Sb residual amount in produced polymer ,it adds Sb compound .

#### 【0032】

In addition, it is desirable to use phosphoric acid , poly phosphoric acid and trimethyl phosphate or other phosphate ester etc as the stabilizer .

From slurry blending tank of terephthalic acid and ethyleneglycol it can add these stabilizer in esterification reaction step .

In order to become range of 5 - 100 ppm as Presidual amount in produced polymer ,it adds Pcompound .

#### 【0033】

また、ポリエステルに共重合されたジエチレンジコール含量を制御するためにエステル化工程に塩基性化合物、例えばトリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン等の第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩等を加えることができる。

#### 【0034】

本発明に用いられるポリエステル、特に、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は0.50~1.30デシリットル/グラム、好ましくは0.55~1.20デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.60~0.90デシリットル/グラムの範囲である。

極限粘度が0.50デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。

また、1.30デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなつて熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

#### 【0035】

また本発明に用いられるポリエステル、特に、主たる繰り返し単位がエチレン-2,6-フタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は0.40~1.00デシリットル/グラム、好ましくは0.42~0.95デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.45~0.90デシリットル/グラムの範囲である。

極限粘度が0.40デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。

また、1.00デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなつて熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

#### 【0036】

ポリエステルのチップの形状は、シリンダ-型、角型、又は扁平な板状等のいずれでもよく、その大きさは、縦、横、高さがそれぞれ通常1.6~3.5mm、好ましくは1.8~3.5mmの範囲である。

例えばシリンダ-型の場合は、長さは1.8~3.5mm、径は1.8~3.5mm程度であるのが実用的である。

また、チップの重量は15~30mg/個の範囲が实用的である。

In addition, basic compound , for example triethylamine , tri-n- butylamine or other tertiary amine , tetraethyl ammonium hydroxide or other quaternary ammonium salt etc is added to esterification step in order to control diethylene glycol content which is copolymerized in polyester it is possible .

#### [0034]

polyester , which is used for this invention especially, main repeat unit asfor intrinsic viscosity of polyester which configuration is done 0.50 - 1.30 deciliter /gram , preferably 0.55~1.20deciliter /gram , furthermore is range of preferably 0.60~0.90deciliter /gram from ethylene terephthalate .

intrinsic viscosity under 0.50 deciliter /gram , molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 1.30 deciliter /gram , resin temperature becoming high whenmelting, with such as molding machine thermal decomposition becomes extreme, free low molecular weight compound whichexerts influence on fragrance retention increases, or other problem which molded article colors to yellow happens.

#### [0035]

In addition polyester , which is used for this invention especially, main repeat unit as for intrinsic viscosity of polyester which configuration is done 0.40 -1.00 deciliter /gram , preferably 0.42~0.95deciliter /gram , furthermore is range of preferably 0.45~0.90deciliter /gram from ethylene -2, 6 -phthalate .

intrinsic viscosity under 0.40 deciliter /gram , molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 1.00 deciliter /gram , resin temperature becoming high whenmelting, with such as molding machine thermal decomposition becomes extreme, free low molecular weight compound whichexerts influence on fragrance retention increases, or other problem which molded article colors to yellow happens.

#### [0036]

geometry of chip of polyester , cylinder type, is good rectangular type , or flat platelet or other whichever, as for size , machine direction and transverse direction , height is range of each oneusually 1.6 - 3.5 mm , preferably 1.8~3.5mm .

In case of for example cylinder type, as for length as for 1.8 - 3.5 mm , diameters fact that they are 1.8 - 3.5 mm extent is practical .

In addition, weight of chip 15 - 30 mg / range is practical .

用的である。

**[0037]**

また、本発明に用いられるポリエステルのアセトアルデヒド含量は 10ppm 以下、好ましくは 8ppm 以下、さらに好ましくは 5ppm 以下、ホルムアルデヒド含量は 7ppm 以下、好ましくは 6ppm 以下、さらに好ましくは 4ppm 以下である。

本発明で用いられるポリエステルのアセトアルデヒド含有量を 10ppm 以下、またホルムアルデヒド含有量を 7ppm 以下にする方法は特に限定されるものではないが、例えば低分子量のポリエステルを減圧下又は不活性ガス雰囲気下において 170~230 deg C の温度で固相重合する方法を挙げることができる。

**[0038]**

また、本発明に用いられるポリエステルに共重合されたジエチレングリコール量は該ポリエステルを構成するグリコール成分の 1.0~5.0 モル%、好ましくは 1.3~4.5 モル%、さらに好ましくは 1.5~4.0 モル%である。

ジエチレングリコール量が 5.0 モル%を越える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含量やホルムアルデヒド含量の増加量が大となり好ましくない。

またジエチレングリコール含量が 1.0 モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

**[0039]**

また、本発明に用いられるポリエステルの環状 3 量体の含有量は 0.50 重量%以下、好ましくは 0.45 重量%以下、さらに好ましくは 0.40 重量%以下である。

本発明のポリエステルから耐熱性の中空成形体等を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが、環状 3 量体の含有量が 0.50 重量%以上含有する場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

**[0040]**

ポリエステルは、環状 3 量体などのオリゴマー類が成形時に金型内面や金型のガスの排気口、排気管等に付着することによる金型汚れ等を防止するために、前記の溶融重縮合又は固相重合の後に水との接触処理を行う。

**[0037]**

In addition, as for acetaldehyde content of polyester which is used for this invention 10 ppm or less , preferably 8ppm or less , furthermore as for preferably 5ppm or less , formaldehyde content 7 ppm or less , preferably 6ppm or less , furthermore it is a preferably 4ppm or less .

acetaldehyde content of polyester which is used with this invention 10 ppm or less , and the method which designates formaldehyde content as 7 ppm or less are not something which especially is limited. method which solid phase polymerization is done can be listed with temperature of 170-230 deg C polyester of for example low molecular weight under vacuum or in under the inert gas atmosphere .

**[0038]**

In addition, diethylene total glycol amount which is copolymerized in polyester which is used for this invention 1.0 - 5.0 mole % , preferably 1.3~4.5mole % , of glycol component which said polyester the configuration is done furthermore is preferably 1.5~4.0mole % .

When diethylene total glycol amount exceeds 5.0 mole % , thermal stability becomes bad, molecular weight decrease becomes large at time of molding , in addition increased weight of the acetaldehyde content and formaldehyde content becomes with large and is not desirable.

In addition when diethylene glycol content is under 1.0 mole % , transparency of molded article which is acquired becomes bad.

**[0039]**

In addition, content of cyclic trimer of polyester which is used for the this invention 0.50 weight % or less , preferably 0.45weight % or less , furthermore is preferably 0.40weight % or less .

When hollow molded article etc of heat resistance it forms from polyester of this invention ,thermal processing is done inside heating mold , but when content of cyclic trimer 0.50 weight % or more it contains, oligomer deposit to heating mold surface increases suddenly,hollow molded article or other transparency which is acquired deteriorates very.

**[0040]**

polyester , in order to prevent mold fouling etc by fact that the cyclic trimer or other oligomers when forming deposits in mold interior surface and exhaust port , exhaust pipe etc of the gas of mold , does contact process of water in aforementioned melt condensation polymerization or after solid phase polymerization .

## 【0041】

水との接触処理の方法としては、水中に浸ける方法が挙げられる。

水との接触処理を行う時間としては 5 分~2 日間、好ましくは 10 分~1 日間、さらに好ましくは 30 分~10 時間であり、水の温度としては 20~180 deg C、好ましくは 40~150 deg C、さらに好ましくは 50~120 deg C である。

## 【0042】

水処理方法が連続的に、又はバッチ的のいずれの場合であっても、処理槽から排出した処理水のすべて、あるいは殆どを工業排水としてしまうと、新しい水が多量に入用であるばかりでなく、排水量増大による環境への影響が懸念される。

すなわち、処理槽から排出した少なくとも一部の処理水を、水処理槽へ戻して再利用することにより、必要な水量を低減し、また排水量増大による環境への影響を低減することができ、さらに水処理槽へ返される排水がある程度温度を保持していれば、処理水の加熱量も小さくできる。

## 【0043】

水処理方法が連続的に、又はバッチ的のいずれの場合であっても、処理槽から排出した処理水のすべて、あるいは殆どを工業排水としてしまうと、新しい水が多量に入用であるばかりでなく、排水量増大による環境への影響が懸念される。

すなわち、処理槽から排出した少なくとも一部の処理水を、水処理槽へ戻して再利用することにより、必要な水量を低減し、また排水量増大による環境への影響を低減することができ、さらに水処理槽へ返される排水がある程度温度を保持していれば、処理水の加熱量も小さくできる。

さらに、再利用することにより、水処理槽中に流す処理水の流量を上げることができ、処理槽中の水が不均一になることを防げるため、効率よく水処理を行うことができ、品質の安定した樹脂が得られる。

さらに、水処理にはポリエスチルチップに付着したファインを洗い流す効果もあるが、流量を上げることができるために、ファインの少ない品質の安定した樹脂が得られる。

## [0041]

As method of contact process of water, dampen \*\* you can listto underwater method .

As time when contact process of water is done 5 min ~2day , preferably 10 min ~1 day , furthermorewith preferably 30 amount - 10 hours , 20 - 180 deg C, preferably 40~150 deg C, furthermore it is a preferably 50~120 deg C as temperature of water.

## [0042]

water treatment method in continuous , or with whichever of batchwise , when treated water which is discharged from treatment tank entirely, or majority isdesignated as industry wastewater , new water in large amount not only it isnecessary, influence to environment feels concern with waste water increase .

Resetting treated water of part which is discharged from namely, treatment tank , to water treatment tank at least, it decreases necessary water amount by reusing,in addition decreases influence to environment with waste water increase it to be possible, if furthermore is returned wastewater whichhas kept certain extent temperature to water treatment tank, it can make also amount of heating of treated water small.

## [0043]

water treatment method in continuous , or with whichever of batchwise , when treated water which is discharged from treatment tank entirely, or majority isdesignated as industry wastewater , new water in large amount not only it isnecessary, influence to environment feels concern with waste water increase .

Resetting treated water of part which is discharged from namely, treatment tank , to water treatment tank at least, it decreases necessary water amount by reusing,in addition waste water increase it decreases influence to environment whichdepends it to be possible, if furthermore is returned the wastewater which has kept certain extent temperature to water treatment tank, it can make also the amount of heating of treated water small.

Furthermore, flow of treated water which is let flow in water treatment tank by reusing, is increased, because it is possible , thewater in treatment tank becomes nonuniform and can prevent , the water treatment is done efficiently, it is possible , resin which the quality stabilizes is acquired.

Furthermore, there is also an effect which washes away fine whichdeposits in polyester chip in water treatment , but because flow is increasedand it is possible , resin which quality where fine is little stabilizes is acquired.

## 【0044】

しかし処理槽から排出される処理水には、処理槽にポリエスチルのチップを受け入れる段階で既にポリエスチルのチップに付着しているファインや、水処理時にポリエスチルのチップ同士あるいは処理槽壁との摩擦で発生するポリエスチルのファインが含まれている。

したがって、処理槽から排出した処理水を再度処理槽へ戻して再利用すると、処理槽内の処理水に含まれるファイン量は次第に増えていく。

そのため、処理水中に含まれているファインが処理槽壁や配管壁に付着して、配管を詰まらせることがある。

また処理水中に含まれているファインが再びポリエスチルのチップに付着し、この後、水分を乾燥除去する段階でポリエスチルのチップにファインが静電効果により付着するため、ポリエスチルのファイン含量が非常に多くなる。

特に、水処理によりファインが洗い流された場合でも、乾燥工程の後にポリエスチルチップ貯蔵サイロを設けてチップを一時的に貯蔵する場合には、気力輸送配管や気力輸送設備等とチップとの衝突接触によりファインの発生が極端に増加する。

## 【0045】

ポリエスチル製造工程において発生するファインには結晶化促進効果があるが、水処理工程を経たポリエスチルチップから前記のような工程で発生したファインの結晶化促進効果は非常に高いことが判明した。

このようなファインによりポリエスチルの結晶性が促進されて、得られたボトルの透明性は悪くなり、またボトル口栓部結晶化時の結晶化度が過大となって口栓部の寸法が規格に入らなくななり、そのため口栓部のキャッピング不良、したがって内容物の漏れの原因になる。

## 【0046】

本発明は、水処理終了後乾燥させたポリエスチルチップのファイン量を 100ppm 以下、好ましくは 50ppm 以下、さらに好ましくは 20ppm 以下に低下させることによって上記の問題点を解決するものである。

ポリエスチルチップのファイン量が 100ppm を越える場合には、ポリエスチルの結晶性が促進されて、透明性の悪いボトルとなったり、また口栓

## [0044]

But chip of polyester or fine of polyester which occurs infraction with treatment tank wall is included in treated water which is discharged from treatment tank , at time of fine and water treatment which with step which accepts chip of polyester to treatment tank have already deposited in chip of polyester .

Therefore, resetting treated water which is discharged from treatment tank to treatment tank for second time, when it reuses, fine quantity which is included in treated water inside treatment tank increases gradually.

Because of that, fine which is included in treated water depositing in treatment tank wall and pipe wall, it plugs pipe , \* is. ,

In addition fine which is included in treated water deposits again in chip of polyester , in order after this , with step which it dries removes moisture fine to deposit in chip of the polyester with electrostatic effect, fine content of polyester becomes very many.

Especially, fine was washed away by water treatment is, providing the polyester chip storage silo after drying process , when it stores chip in the transient , occurrence of fine increases extremely even with when the pneumatic transport pipe and pneumatic transport facility etc and with collision contact with chip .

## [0045]

There is a crystallization promotion effect in fine which occurs in polyester production step , but aforementioned way as for crystallization promotion effect of fine which occurs with step extremely high it was ascertained from polyester chip which passes water treatment step .

crystalline of polyester being promoted by fine a this way, as for transparency of bottle which is acquired badly or, in addition the degree of crystallization at time of bottle mouth part crystallization becoming excessive , dimension of the mouth part entering standard or, because of that capping deficiency , of mouth part therefore it becomes cause of a leak of contents .

## [0046]

this invention after water treatment ending fine quantity of polyester chip which is dried 100 ppm or less , preferably 50ppm or less , furthermore is something which solves the above-mentioned problem it decreases with in preferably 20ppm or less .

When fine quantity of polyester chip exceeds 100 ppm , crystalline of polyester being promoted, it becomes bottle where transparency is bad,in addition degree of crystallization

部結晶化時の結晶化度が過大となり、口栓部の寸法が規格に入らなくなり口栓部のキャッピング不良となることがある。

#### [0047]

水処理後の乾燥したポリエスチルチップのファイン量を減少させる方法としては、例えば乾燥後のポリエスチルチップを篩分工程や空気流による分級式ファイン除去装置を通す方法が挙げられる。

このようなファイン除去工程は、ポリエスチルチップを保管又は輸送に使用される容器等に充填する工程の直前に設置するのが好ましい。

#### [0048]

以下に水処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定するものではない。

また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行うためには連続方式の方が好ましい。

#### [0049]

ポリエスチルチップをバッチ方式で水処理をする場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。

すなわち、バッチ方式でポリエスチルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行う。

あるいは回転筒型の処理槽にポリエスチルのチップを受け入れ、回転させながら水処理を行い、水との接触をさらに効率的にすることもできる。

この場合、ポリエスチルチップを処理槽内に投入、充填すると共に処理水を満たし、処理水は必要により継続的又は断続的(総称して連続的ということがある)に循環し、また、継続的又は断続的に一部の処理水を排出して新しい処理水を追加供給して水処理する。

そして、水処理終了後処理槽から排出したポリエスチルチップを乾燥し、引き続きファイン分離処理を行ってポリエスチルのファイン含量を100ppm以下に低下させることによって上記の問題点を解決する。

#### [0050]

ポリエスチルのチップを連続的に水処理する場合は、塔型の処理槽に継続、あるいは断続的にポリエスチルのチップを上部より受け入れ、並流又は向流で水を連続供給して水処理させること

at time of mouth part crystallization becomes excessive , the dimension of mouth part stops entering to standard , capping deficiency of mouth part becomes is.

#### [0047]

method which passes through classification type fine removal apparatus with sieve classification step and air stream can list polyester chip after for example drying as method whichdecreases fine quantity of polyester chip which rear of water treatment dries.

As for fine removal process a this way, polyester chip storage or it is desirable toinstall immediately before step which is filled in vessel etcwhich is used for transport.

#### [0048]

Is illustrated does method which below does water treatment in industrially ,but it is not something which is limited in this.

In addition processing method does not become inconvenient with whichever of continuous method , batch system . In order to do in industrially , continuous method is more desirable.

#### [0049]

When water treatment is done with batch system , treatment tank of silo type can list polyester chip .

chip of polyester is accepted to silo with namely, batch system and the water treatment is done.

Or while accepting chip of polyester to treatment tank of rotating cylinder type ,turning it does water treatment , it is possible also furthermore todesignate contact with water as efficient .

In case of this , as polyester chip inside treatment tank it throws and isfilled, treated water is filled up, treated water circulates to continual or discontinuous (generic doing, you call continuous , is. ) in accordance with necessary, in addition, discharging the treated water of part in continual , or discontinuous adding supplying new treated water , water treatment does.

And, polyester chip which is discharged from water treatment end post-treatment tank isdried, fine separation is done continuously and fine content of polyester theabove-mentioned problem is solved in 100 ppm or less it decreases with.

#### [0050]

When water treatment it does chip of polyester in continuous , in the treatment tank of column type it accepts chip of polyester to continuationor discontinuous from upper part , continuous feed does water with laminar flow and or

ができる。

そして、水処理終了後処理槽から排出するポリエスチルチップを乾燥し、引き続きファイン分離処理を行ってポリエスチルのファイン含量を100ppm以下に低下させることによって上記の問題点を解決する。

#### 【0051】

また、本発明において、水処理層へ供給又は充填するポリエスチルチップのファイン含量を約200ppm以下、好ましくは150ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下に制限するのが望ましい。

#### 【0052】

水処理層へ供給又は充填するポリエスチルチップのファイン含量が約200ppmを越える場合には、処理槽内の処理水中の微粉量が急激に増加するため配管を詰まらせたりするし、また処理後のポリエスチルチップに付着したファイン含量が多くなり、製品ポリエスチルのファイン含量を100ppm以下にするためには大型のファイン除去装置を設置する必要があり、設備費や運転費用が高くなり問題である。

#### 【0053】

水処理槽に投入するポリエスチルチップのファイン量を減少させる方法としては、例えば固相重合後のポリエスチルチップを篩分工程や空気流によるファイン除去工程を通す方法が挙げられる。

#### 【0054】

また、本発明において、ポリエスチルチップの連続式水処理法の場合は処理槽からポリエスチルチップと共に排水する処理水の微粉量を1000ppm以下、好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは300ppm以下に維持しながら処理槽から排出される処理水の一部を処理槽に戻して繰り返し使用するのが望ましい。

またバッチ式水処理法の場合は、水処理の終了時点での水中の微粉量は1000ppm以下、好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは300ppm以下にするように処理槽から排出された処理水の少なくとも一部を処理槽に戻して繰り返し使用する。

ここで、微粉量は下記の測定法によって求めたものである。

#### 【0055】

countercurrent water treatment is possible.

And, polyester chip which is discharged from water treatment end post-treatment tank is dried, fine separation is done continuously and fine content of polyester the above-mentioned problem is solved in 100 ppm or less it decreases with.

#### 【0051】

In addition, regarding to this invention, supply or fine content of polyester chip which is filled approximately 200 ppm or less, preferably 150 ppm or less, furthermore it is desirable to water treatment layer to restrict in preferably 100 ppm or less.

#### 【0052】

fine content which supply or when fine content of polyester chip which is filled exceeds approximately 200 ppm, because powder amount in treated water inside treatment tank increases suddenly, can plug pipe to water treatment layer and, in addition deposits in polyester chip after treating becomes many, In order to designate fine content of product polyester as 100 ppm or less, it is necessary to install fine removal apparatus of large type, facilities cost and operating cost are attached highly and it is a problem.

#### 【0053】

method which passes through fine removal process with sieve classification step and air stream can list polyester chip after for example solid phase polymerization as method which decreases the fine quantity of polyester chip which is thrown to water treatment tank.

#### 【0054】

It is desirable in addition, regarding to this invention, in case of the continuous system water treatment method of polyester chip while from treatment tank with polyester chip 1000 ppm or less, preferably 500 ppm or less, furthermore maintaining powder amount of treated water which wastewater it does in preferably 300 ppm or less, resetting portion of treated water which is discharged from treatment tank to treatment tank, repetitive use to do.

In addition in case of batch type water treatment method, in order 1000 ppm or less, preferably 500 ppm or less, furthermore to make preferably 300 ppm or less, treated water which is discharged from treatment tank resetting part to treatment tank at least, repetitive use it does underwater powder amount with finish time of water treatment.

Here, powder amount is something which was sought with below-mentioned measurement method.

#### 【0055】

処理槽内の処理水の微粉量の増加を抑えるために、処理槽から排出した処理水が再び処理槽に返されるまでの工程で少なくとも1ヶ所以上にファインを除去する装置を設置する。

ファインを除去する装置としてはフィルター濾過装置、膜濾過装置、沈殿槽、遠心分離器、泡沫同伴処理機等が挙げられる。

例えばフィルター濾過装置であれば、方式としてベルトフィルター方式、バグフィルター方式、カートリッジフィルター方式、遠心濾過方式等の濾過装置が挙げられる。

中でも連続的に行うにはベルトフィルター方式、遠心濾過方式、バグフィルター方式の濾過装置が適している。

またベルトフィルター方式の濾過装置であれば濾材としては、紙、金属、布等が挙げられる。

またファインの除去と処理水の流れを効率よく行うため、フィルターの目のサイズは5~100μm、好ましくは10~70μm、さらに好ましくは15~40μmがよい。

#### 【0056】

ポリエステルチップを工業的に水処理する場合、処理に用いる水が大量であることから天然水(工業用水)や排水を再利用して使用することが多い。

通常この天然水は、河川水、地下水などから採取したもので、水(液体)の形状を変えないまま、殺菌、異物除去等の処理をしたものと言う。

また、一般に工業的に用いられる天然水には、自然界由来の、ケイ酸塩、アルミニノケイ酸塩等の粘土鉱物を代表とする無機粒子や細菌、バクテリア等や、腐敗した植物、動物に起源を有する有機粒子を多く含有している。

これらの天然水を用いて水処理を行うと、ポリエステルチップに粒子が付着、浸透して結晶核となり、このようなポリエステルチップを用いた中空成形容器の透明性が非常に悪くなる。

#### 【0057】

したがって、ポリエステルチップを水処理するために系外から導入する水として、粒径1~25μmの粒子を10~50000個/10cc含む水を利用するこ

Until in order to hold down increase of powder amount of treated water inside treatment tank , treated water which is discharged from treatment tank is returned to treatment tank again, device which with step at least removes fine 1 places or more is installed.

You can list filtration device , membrane filtration device , precipitation tank , centrifuge , foam associated processor etc as device which removes fine .

If it is a for example filtration device , you can list belt filter system , bag filter system , cartridge filter system , centrifugal filtration system or other filtration apparatus as system .

Even among them to do in continuous , filtration apparatus of belt filter system , centrifugal filtration system , bag filter system issuitable.

In addition if it is a filtration apparatus of belt filter system , you can list paper , metal , fabric etc as filter material .

In addition in order to flow removal of fine and treated water efficiently, size of eye of filter 5 - 100;μm , preferably 10~70;μm , furthermore preferably 15~40;μm is good.

#### 【0056】

When water treatment it does polyester chip in industrially , reusing natural water (industrial water )and wastewater from fact that water which is used for treatment is large scale , uses is many.

Usually this natural water being something which recovers from river water , underground water etc, means that it does way and sterilization , foreign matter removal or other treatment which do not change the geometry of water (liquid ).

In addition, inorganic particle and bacteria , bacteria etc which make, silicate , aluminosilicate or other clay mineral of natural world derivation typical and, organic particle which possesses origin in plant , animal which spoilage is done is contained mainly in natural water which is used for industrially generally.

When water treatment is done making use of these natural water , in polyester chip the particle depositing and permeating it becomes crystal nucleus , transparency of the hollow molding vessel which uses polyester chip a this way becomes very bad.

#### 【0057】

Therefore, as water which from outside the system is introduced in order water treatment to do polyester chip , particle of particle diameter 1~25;μm 10 - 50000/ 10 cc

とが必要である。

処理水中の粒径  $25\text{ }\mu\text{m}$  を越える粒子は、特に規定するものではないが、好ましくは 2000 個/10cc 以下、より好ましくは 500 個/10cc 以下、さらに好ましくは 100 個/10cc、特に好ましくは 10 個/10cc 以下である。

#### [0058]

なお、処理水中の粒径  $1\text{ }\mu\text{m}$  未満の粒子に関しては、本発明で特に規定するものではないが、透明な樹脂や適正な結晶化速度の樹脂を得るためにには、少ない方が好ましい。

粒径  $1\text{ }\mu\text{m}$  未満の粒子数としては好ましくは 100000 個/10cc 以下、より好ましくは 50000 個/10cc 以下、さらに好ましくは 20000 個/10cc 以下、特に好ましくは 10000 個/10cc 以下である。

$1\text{ }\mu\text{m}$  以下の粒子を水中から除去、コントロールする方法としてはセラミック膜、有機膜等の膜を用いた精密濾過法や限外濾過法、等を用いることができる。

#### [0059]

以下に水処理に用いる、粒径  $1\sim25\text{ }\mu\text{m}$  の粒子を 10~50000 個/10cc 含む水を得る方法を例示する。

#### [0060]

水中の粒子数を 50000 個/10cc 以下にする方法としては、工業用水等の自然水を処理槽に供給するまでの工程の少なくとも 1ヶ所以上に粒子を除去する装置を設置する。

好ましくは自然界の水の採取口から、前記した処理槽、処理槽から排水した水を再度処理槽に戻す配管、ファイン除去装置等、水処理に必要な付帯設備を含めた処理装置に至るまでの間に粒子を除去する装置を設置し、処理装置に供給する水中の、粒径  $1\sim25\text{ }\mu\text{m}$  の粒子の含有量を 10~50000 個/10cc にすることが好ましい。

処理槽内の処理水の粒子を除去する装置としては前記の水中のファイン除去装置を使用することができる。

#### [0061]

また、天然水には、Na、Mg、Ca 等の金属イオンを大量に含んでいる場合があり、このような天然水を用いて水処理を行うと、これらがポリエス

water which is included is utilized is necessary.

particle which exceeds particle diameter  $25\text{ }\mu\text{m}$  in treated water is not something which especially is stipulated. preferably 2000 / 10 cc or less , more preferably 500 / 10 cc or less , furthermore preferably 100 / 10 cc , particularly preferably 10 / they are 10 cc or less .

#### [0058]

Furthermore, it is not something which especially is stipulated with this invention in regard to particle under particle diameter  $1\text{ }\mu\text{m}$  in the treated water . In order to obtain resin of transparent resin and proper crystallization rate , less one is desirable.

preferably 100000 / 10 cc or less , more preferably 50000 / 10 cc or less , furthermore preferably 20000 / 10 cc or less , particularly preferably 10000 / they are 10 cc or less as number of particles under particle diameter  $1\text{ }\mu\text{m}$  .

precision filtration method and ultrafiltration method , etc which use ceramic membrane , organic film or other film as method which particle of  $1\text{ }\mu\text{m}$  or less it removes from underwater and controls can be used.

#### [0059]

It uses for water treatment below, 10 - 50000 / 10 cc method which obtains water which is included is illustrated does particle of particle diameter  $1\sim25\text{ }\mu\text{m}$  .

#### [0060]

Until industrial water or other natural water is supplied to treatment tank as method which designates underwater number of particles as 50000 / 10 cc or less , device which removes particle at least 1 places or more of step is installed.

From recovery mouth of water of preferably natural world , before from the treatment tank , treatment tank which was inscribed, until treatment apparatus which such as pipe , fine removal apparatus which for second time resets water which wastewater is done to treatment tank includes attached facility which is necessary for water treatment the device which removes particle between is installed, particle content of the underwater, particle diameter  $1\sim25\text{ }\mu\text{m}$  which is supplied to treatment apparatus is designated as 10 - 50000 / 10 cc , it is desirable .

Aforementioned underwater fine removal apparatus can be used as device which removes particle of treated water inside treatment tank .

#### [0061]

In addition, there are times when Na, Mg , Ca or other metal ion is included in large scale in natural water , when water treatment is done making use of natural water a this way,

テルチップに付着、浸透して結晶化促進剤として作用し、このようなポリエステルチップを用いた中空成形容器の透明性が非常に悪くなる。

## 【0062】

したがって、天然水を水処理に使用する場合は、イオン交換装置等によってこれらの金属イオンを約 1.0mg/little以下に低減させておくことが必要である。

## 【0063】

水処理したポリエステルチップは振動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、乾燥工程へ移送する。

当然のことながら水切り装置でポリエステルチップと分離された水はフィルター式濾過装置、遠心分離器等のファイン除去の装置へ送られ、再度水処理に用いることができる。

## 【0064】

ポリエステルチップの乾燥は通常用いられるポリエステルチップの乾燥処理を用いることができる。

連続的に乾燥する方法としては上部よりポリエステルチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。

乾燥ガス量を減らし、効率的に乾燥する方法としては回転ディスク型加熱方式の連続乾燥機が選ばれ、少量の乾燥ガスを通気しながら、回転ディスクや外部ジャケットに加熱蒸気、加熱媒体などを供給した粒状ポリエステルチップを間接的に乾燥することができる。

## 【0065】

バッチ方式で乾燥する乾燥機としてはダブルコーン型回転乾燥機が用いられ、真空下であるいは真空下少量の乾燥ガスを通気しながら乾燥することができる。

あるいは大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

## 【0066】

乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステルの加水分解や熱酸化分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

## 【0067】

these in polyester chip depositing and permeating, it operates as the crystallization promotor, transparency of hollow molding container which uses polyester chip a this way becomes very bad.

## [0062]

Therefore, when natural water is used for water treatment, these metal ion with suchas ion-exchanger tower are decreased in approximately 1.0 mg/liter or less, it is necessary.

## [0063]

dewatering it does polyester chip which water treatment is done with vibrating sieve, Simon cutter or other water cutting apparatus , transports to drying process .

obvious thing water which polyester chip is separated is sent to the device of filter type filtration apparatus , centrifuge or other fine removal with water cutting apparatus , can use for the water treatment for second time.

## [0064]

As for drying polyester chip drying of polyester chip which usually, is used can be used.

polyester chip is supplied from upper part as method which is dried in continuous , gas permeation is done gas permeation dryer of hopper type which is usually used dry gas from bottom .

To decrease dry gas amount , continuous dryer of rotating disk type heating system being chosen while as method which is dried in efficient , gas permeation doing dry gas of trace , it can dry granular polyester chip which supplies rotating disk and heated vapor , heated medium etc to outside jacket in indirect .

## [0065]

It can use double cone rotating dryer as dryer which is dried with batch system , while or gas permeation doing dry gas of trace under vacuum under the vacuum , it can dry.

Or while gas permeation doing dry gas under atmospheric pressure , it is possible today.

## [0066]

It does not become inconvenient even with atmospheric air as dry gas . dry nitrogen , dry air is desirable from point which prevents molecular weight decrease with hydrolysis and thermooxidative decomposition of polyester .

## [0067]

## 【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

## 【0068】

## (1)ポリエステルの極限粘度(IV)

1,1,2,2-テトラクロロエタン/フェノール(2:3 重量比)混合溶媒中 30 deg C での溶液粘度から求めた。

## 【0069】

## (2)密度

四塩化炭素/n-ヘプタン混合溶媒の密度勾配管で 25 deg C で測定した。

## 【0070】

## (3)ポリエステルの環状 3 量体の含量

試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加えて希釈する。

これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。

濁液を蒸発乾固し、ジメチルフルオルムアミドで定量とし、液体クロマトグラフ法よりエチレンテレフタレート単位から構成される環状 3 量体を定量した。

## 【0071】

## (4)ファインの含量測定

樹脂約 0.5kg を JIS-Z8801 による呼び寸法 425  $\mu$ m の金網をはった網篩い(直径 30cm)の上に乗せ、上から 0.1% のカチオン系界面活性剤(アルキルトリメチルアンモニウムクロライド)水溶液水を 2 リットル/分の流量でシャワー状にかけながら、全振幅幅約 7cm、60 往復/1 分で 1 分間篩つた。

この操作を繰り返し、樹脂を合計 10~30kg 篩つた。

ふるい落とされたファインは界面活性剤水溶液と共に岩城硝子社製 1G1 ガラスフィルターで濾過して集め、イオン交換水で洗った。

これをガラスフィルターごと乾燥器内で 100 deg C で 2 時間乾燥後、冷却して秤量した。

## [Working Example(s)]

Below this invention is explained concretely with Working Example , but this invention is not something which is limited in these Working Example .

Furthermore, measurement method of main property value in in this specification is explained below.

## [0068]

## intrinsic viscosity of (1) polyester (IV )

1, 1, 2 and 2 -tetrachloroethane /phenol it sought from solution viscosity with 30 deg C in (2: 3 weight ratio ) mixed solvent .

## [0069]

## (2) density

With density gradient tube of carbon tetrachloride /n-heptane mixed solvent it measured with 25 deg C.

## [0070]

## content of cyclic trimer of (3) polyester

It melts specimen in hexafluoroisopropanol /chloroform mixed solution , it dilutes furthermore including the chloroform .

polymer after precipitating, is filtered in this including the methanol .

evaporating and drying to solid it did filtrate , made constant volume with dimethyl formamide ,from liquid chromatography method quantification it did cyclic trimer which configuration is done from ethylene terephthalate unit .

## [0071]

## content measurement of (4) fine

It calls resin approximately 0.5 kg with JIS -Z8801 and \*is on net sieve (diameter 30cm ) to place metal screen of dimension 425;mu m , whilefrom above pouring 0.1% cationic surfactant (alkyl trimethyl ammonium chloride ) aqueous solution water on shower state with the flow of 2 liter per minute , 1 minute sieve \* it is with all vibration amplitude width approximately 7 cm , 60 round trips / 1 min .

It repeats this operation, resin total 10~30kg sieve \* is.

sieve with boundary surfactant aqueous solution filtering with Iwaki Glass supplied 1G1glass filter , yougathered fine which was dropped, washed with deionized water .

This every glass filter inside dryer 2 hours drying later, cooling with100 deg C, measured weight it did.

再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルターの重量を引き、ファイン重量を求めた。

ファイン含量は、ファイン量/篩いにかけた全樹脂重量、である。

#### 【0072】

##### (5)ヘイズ(霞度%)

中空成形容器の胴部(肉厚約 4mm)より試料を切り取り、東洋製作所製ヘイズメタ-で測定。

#### 【0073】

##### (6)処理水中の微粉量(ppm)

処理槽の処理水中の排出口から JIS 規格 20 メッシュのフィルターを通過した処理水を 1000cc 採取し、岩城硝子社製 1G1 ガラスフィルターで濾過後、100 deg C で 2 時間乾燥し室温下で冷却後、重量を測定して算出する。

#### 【0074】

##### (実施例 1)

ISP 社製の GAF フィルターバッグ PE-1P2S(ポリエスチルフェルト、濾過精度 1  $\mu\text{m}$ )である水中の粒子除去装置 9 を設置し、この装置 9 を経由したイオン交換水の導入口 8、処理槽上部の原料チップ供給口 1、処理槽の処理水上限レベルに位置するオーバーフロー排出口 2、処理槽下部のポリエスチルチップと処理水の混合物の排出口 3、オーバーフロー排出口から排出された処理水と、処理槽下部の排出口から排出されたポリエスチルチップの水切り装置 4 を経由した処理水が、濾材が紙製の 30  $\mu\text{m}$  のベルト式フィルターである濾過装置 5 を経由して再び水処理槽へ送る配管 6、これらのファイン除去済み処理水の導入口 7 及びファイン除去済み処理水中のアセトアルデヒドやグリコール等を吸着処理させる吸着塔 10 を備えた内容量 320 リットルの塔型の、図 1 に示す処理槽を使用してポリエチレンテレフタレート(以下、PET と略称)チップを水処理した。

#### 【0075】

固相重合後のポリエスチルチップを篩分工程を通過させて得た、ファイン含量が約 130ppm であり、極限粘度が 0.75 デシリトル/グラム、密度が 1.399g/cm<sup>3</sup>、環状 3 量体含量が 0.31 重量% である PET チップを処理水温度 95 deg C にコントロールされた水処理槽へ 50kg/時間の速度で

For second time, you washed with deionized water , repeated sameoperation of drying, became constant mass you verified , pulled the weight of glass filter from this weight , sought fine weight .

fine content is total resin weight , which was applied on fine quantitative/sieve .

#### [0072]

##### (5) haze (haze % )

shaft of hollow molding vessel (thickness approximately 4 mm ) from it cuts off specimen , measures with Toyo Seisakusho make haze meter .

#### [0073]

##### powder amount in (6) treated water (ppm )

treated water which passes filter of JIS standard 20mesh from exit aperture in the treated water of treatment tank 1000 cc it recovers, with Iwaki Glass supplied 1G1glass filter afterfiltering, 2 hours dries with 100 deg C and after cooling, measures weight under room temperature and calculates.

#### [0074]

##### (Working Example 1)

treated water which goes by way of water cutting apparatus 4 of polyester chip which is discharged from exit aperture of treated water and treatment tank bottom which are discharged from polyester chip of overflow exit aperture 2, treatment tank bottom which is position of treated water upper limit level of starting material chip supply port 1, treatment tank of inlet 8, treatment tank upper part of deionized water which installs underwater particle removal apparatus 9 being a GAFfilter bag PE-1P2S (polyester felt , filter precision 1; $\mu\text{m}$  ) of ISPsupplied , goes by way of this device 9 and the exit aperture 3, overflow exit aperture of blend of treated water , Using treatment tank which is shown, in Figure 1 of column type of capacity 320liter which has adsorption column 10 which inlet 7 of these fine removal being completed treated water of pipe 6, which again is sent to water treatment tank via filtration apparatus 5 where filter material is belt type filter of 30; $\mu\text{m}$  of paper and acetaldehyde and glycol etc in fine removal being completed treated water adsorption is done water treatment it did polyethylene terephthalate (Below, PET and abbreviation) chip .

#### [0075]

Passing sieve classification step , it acquired polyester chip after solid phase polymerization , fine content being approximately 130 ppm , intrinsic viscosity 0.75 deciliter /gram , density PET chip where 1.399 g/cm<sup>3</sup>; , cyclic trimer content are 0.31 weight % to water treatment tank which is controlled to

処理槽の上部 1 から連続投入を開始した。

投入開始から 5 時間経過後に、PET チップの水処理槽への投入を続けたまま水処理槽の下部 3 から PET チップを 50kg/時間の速度で処理水ごと抜出しを開始すると共に、水切り装置 4 を経由した処理水を濾過装置 5 を経由して再び水処理槽に戻して繰り返し使用を開始した。

100 時間連続運転後の処理した PET チップを乾燥し、サイロ 11 に貯蔵後、気流分級式ファイン除去装置 12 で処理し、10 トンコンテナ-に充填した。

この PET のファイン含量は約 14ppm であった。

#### 【0076】

上記の PET チップを減圧乾燥し、名機製作所製 M-100 射出成形機によりボトルの予備成形体を成形した。

射出成形温度は 295 deg C とした。

次にこの予備成形体の口栓部を、近赤外線ヒーター方式の自家製口栓部結晶化装置で加熱して口栓部を結晶化した。

次にこの予備成形体を COPOPLAST 社製の LB-01E 成形機で縦方法に約 2.5 倍、周方向に約 5 倍の倍率に二軸延伸ブローし、容量が 2000cc の容器を成形した。

延伸温度は 100 deg C にコントロールした。

得られた容器のヘイズは 1.0% で優れた透明性を示す。

#### 【0077】

##### (比較例 1)

実施例 1 と同様にして固相重合した PET チップを篩分工程を通過させず、ファイン含量が約 330ppm のままで、実施例 1 と同様の方法で水処理した。

乾燥後サイロに貯蔵し、ファイン除去装置で処理せずに 10 トンコンテナ-に充填した。

得られた PET チップのファイン含量は約 280ppm で、実施例 1 と同一方法で得た容器のヘイズは 21.3% と非常に悪かった。

treated water temperature 95 deg C with velocity of 50 kg/hr started continual throwing from upper part 1 of treatment tank .

Again from start of throwing 5 hours passage later, while throwing to the water treatment tank of PET chip was continued PET chip as every treated water itstarts extract with velocity of 50 kg/hr , resetting treated water which goes by way of water cutting apparatus 4 to water treatment tank from bottom 3 of the water treatment tank via filtration apparatus 5, it started repetitive use .

It dried PET chip which rear of 100 hours continuous operation treated, in silo 11 after storing, treated with stream classification type fine removal apparatus 12, was filledin 10 ton container .

fine content of this PET was approximately 14 ppm .

#### [0076]

reduced pressure drying it did above-mentioned PET chip , premolded article of bottle itformed Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195 ) make with M-100injection molding machine .

injection molding temperature made 295 deg C.

Heating mouth part of this premolded article , next with homemade mouth part crystallization device of near infrared radiation heater system , the crystallization it did mouth part .

this premolded article with LB-01Emolding machine of COPOPLASTsupplied in vertical method inapproximately 2.5 times , circumferential direction biaxial stretching blowing was done next in draw ratio ofapproximately 5 times , volume formed vessel of 2000 cc .

It controlled drawing temperature in 100 deg C.

haze of vessel which it acquires shows transparency which issuperior in 1.0%.

#### [0077]

##### (Comparative Example 1)

To similar to Working Example 1 solid phase polymerization PET chip which is done sieve classification step isnot passed, with while fine content was approximately 330 ppm , the water treatment it did with method which is similar to Working Example 1.

After drying it stored in silo , without treating with fine removal apparatus it was filled in 10 ton container .

As for fine content of PET chip which it acquires with approximately 280 ppm , as Working Example 1 as for haze of vessel which is acquiredwith same method 21.3% it was very bad.

【0078】

## 【発明の効果】

本発明は、処理層中でポリエスチルチップを水処理して得たポリエスチルチップであって、該ポリエスチルのファイン含量が 20ppm 以下にすることにより、ボトルの透明性や口部結晶化が良好となるポリエスチルチップが得られる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明のポリエスチルチップの製造に用いられる製造装置の一例の略図である。

## 【符号の説明】

1

原料チップ供給口

10

吸着塔

11

サイロ

12

ファイン除去装置

2

オーバーフロー排出口

3

ポリエスチルチップと処理水との排出口

4

水切り装置

5

ファイン除去装置

6

配管

7

処理水導入口

8

イオン交換水導入口

9

粒子除去装置

[0078]

## [Effects of the Invention]

As for this invention, water treatment doing polyester chip in treated layer , with the polyester chip which it acquires, polyester chip where transparency and opening crystallization of bottle become satisfactory due to fact that fine content of the said polyester makes 20 ppm or less , is acquired.

## [Brief Explanation of the Drawing(s)]

## [Figure 1]

It is a sketch of one example of production equipment which is used for theproduction of polyester chip of this invention .

## [Explanation of Symbols in Drawings]

1

starting material chip supply port

10

adsorption column

11

silo

12

fine removal apparatus

2

overflow exit aperture

3

exit aperture of polyester chip and treated water

4

water cutting apparatus

5

fine removal apparatus

6

pipe

7

treated water inlet

8

deionized water inlet

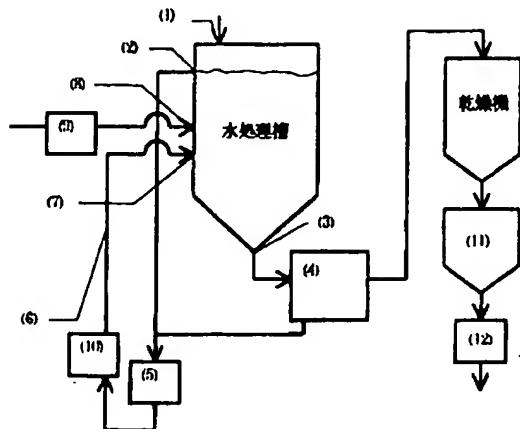
9

particle removal apparatus

**Drawings**

【図1】

[Figure 1]

**【手続補正書】【提出日】**

平成 15 年 4 月 28 日(2003.4.28)

Heisei 15 年 April 28 日 (2003.4.28)

**【手続補正1】【補正対象書類名】**

明細書

specification

**【補正対象項目名】**

全文

full text

**【補正方法】**

変更

変更

**【補正内容】**

書類名】	明細書						
document name >	specification						
発明の名称】	ポリ	ステ	ル	チ	ツ	ブ	
Title of Invention *	poly	[sute ]	jp11	jp8	[tsu ]	[pu ]	

**【特許請求の範囲】**

[Claim(s)]

【請求項 1】 处理槽中でポリエスチルチップを水

【Claim 1】 treatment tank 中で polyester chip を water

処理して得たポリエスチルチップであって、該ポリエスチルのファイン含量が 20ppm 以下であることを特徴とするポリエスチルチップ。

【請求項 2】ポリエスチルが、極限粘度 0.55~1.30 デシリットル/グラムの主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエスチルであることを特徴とする請求項 1 記載のポリエスチルチップ。

【請求項 3】ポリエスチルが、主たる繰り返し単位がエチレンナフタレートから構成されるポリエスチルであることを特徴とする請求項 1 記載のポリエスチルチップ。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボトルをはじめとして、フィルム、シート成形用などに用いられるポリエスチルチップに関する、さらに詳しくは、成形品の透明性及び結晶化コントロール性に優れ、成形時に金型汚れが発生しにくいポリエスチルチップに関する。

##### 【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートなどのポリエスチルは、機械的性質及び化学的性質が共に優れているため、工業的価値が高く、繊維、フィルム、シート、ボトルなどとして広く使用されている。

【0003】調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類及びその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されている。

【0004】これらのうちでポリエスチルは機械的強度、耐熱性、透明性及びガスバリアー性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器の素材として最適である。

このようなポリエスチルは射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用プリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形した後ボトルの胴部を熱処理(ヒートセット)して中空成形容器に成形され、さらに必要に応じてボトルの口栓部を熱処理(口栓部結晶化)させるのが一般的である。

【0005】ところが、従来のポリエスチルには、環状三量体などのオリゴマー類が含まれており、このオリゴマー類が金型内面や金型のガスの排気口、排気管に付着することによる金型汚れ

treatment して獲得した polyester chip で、said polyester の fine content が 20ppm or less であることを特徴とする polyester chip 。

【Claim 2】polyester が、intrinsic viscosity 0.55~1.30 deciliter /gram の主たる repeat unit が ethylene terephthalate から configuration される polyester であることを特徴とする Claim 1 に記載した polyester chip 。

【Claim 3】polyester が、主たる repeat unit が ethylene naphthalate から configuration される polyester であることを特徴とする Claim 1 に記載した polyester chip 。

#### [Description of the Invention]

##### [0001]

【Technological Field of Invention】this invention は、bottle をはじめとして、film, sheet molding 用等に用いられる polyester chip に関する、さらに詳しくは、molded article の transparency および crystallization control characteristic に優れ、成形時に mold fouling が発生しにくい polyester chip に関する。

##### [0002]

【Prior Art】polyethylene terephthalate or other polyester は、mechanical property および chemical property が共に優れているため、industrial value が高く、fiber, film, sheet, bottle 等として広く使用されている。

【0003】flavoring, oil, beverage, cosmetics, detergent or other vessel の material としては、充満 contents の types およびその use objective に応じて various resin が採用されている。

【0004】これらのうち polyester は mechanical strength, heat resistance, transparency および gas barrier property に優れているので、特に juice, chilled beverage, carbonated beverage or other beverage filling 用 vessel の material として optimum である。

this ような polyester は injection molding machine or other molding machine に供給して hollow molded article 用 preform を成形し、this preform を specified geometry の mold に挿入し drawing blow molding した後 bottle の shaft を thermal processing (heat set) して hollow molding vessel に成形され、さらに according to need bottle の mouth part を thermal processing (mouth part crystallization) するのが一般的である。

【0005】ところが、conventional polyester には、cyclic trimer or other oligomers が含まれており、this oligomers が mold interior surface や mold の gas の exhaust port, exhaust pipe に滞留することで mold fouling が発生しやすかつ

が発生しやすかった。

【0006】また、ポリエステルは、副生物であるアセトアルデヒドを含有する。

ポリエステル中のアセトアルデヒド含量が多い場合には、これから成形された容器やその他包装等の材質中のアセトアルデヒド含量も多くなり、該容器等に充填された飲料等の風味や臭いに影響を及ぼす。

したがって、従来よりポリエステル中のアセトアルデヒド含量を低減させるために種々の方策が採られてきた。

【0007】近年、ポリエチレンテレフタートを中心とするポリエステル製容器は、ミネラルウォーターやウーロン茶等の低フレーバー飲料用の容器として使用されるようになってきた。

このような飲料の場合は、一般にこれらの飲料を熱充填したり又は充填後加熱して殺菌されるが、飲料容器のアセトアルデヒド含量の低減だけではこれらの内容物の風味や臭いが改善されないことが分かってきた。

【0008】また、飲料用金属缶については、工程簡略化、衛生性、公害防止等の目的から、その内面にエチレンテレフタートを主たる繰り返し単位とするポリエステルフィルムを被覆した金属板を利用して製缶する方法が採られるようになってきた。

この場合にも、内容物を充填後高温で加熱殺菌されるが、この際アセトアルデヒド含量の低いフィルムを使用しても内容物の風味や臭いが改善されないことが分かってきた。

【0009】このような問題点を解決する方法として、特開平3-47830号公報にはポリエチレンテレフタートを水処理する方法が開示されている。

【0010】しかし、水処理の段階において、ポリエステルチップに付着しているファイン(樹脂微粉末)が処理水に浮遊、沈殿し処理槽壁や配管壁に付着して、配管を詰まらせたり、処理槽や配管の洗浄を困難にさせる等の問題が生じた。

【0011】さらに処理水に浮遊、沈殿し処理槽壁や配管壁に付着したファインがポリエステルチップに再度付着して、成形時での結晶化が促進され、透明性の悪いボトルとなり、また口栓部結晶化後の口栓部寸法が規格に合わなくなつてキャッピング不良となる問題等が生じた。

【0012】

た。

【0006】また、polyester は、by-product である acetaldehyde を含有する。

polyester 中の acetaldehyde content が多い場合、これから成形された container やその他包装 or other の material 中の acetaldehyde content も多くなり、said container 等に充満された beverage or other flavor や odor に影響を及ぼす。

したがって、従来より polyester 中の acetaldehyde content を低減するため various measure が採られてきた。

【0007】近年、polyethylene terephthalate を center とする polyester vessel は、mineral water や oolong tea or other 低 flavor beverage 用の vessel として使用されるようになってきた。

this ような beverage の場合 は、一般にこれらの beverage を hot filling したり又は 充満 後加熱して sterilization されるが、beverage vessel の acetaldehyde content の低減だけではこれらの contents の flavor や odor が改善されないことが 分かってきた。

【0008】また、beverage 用 metal can については、process shortening, hygiene, pollution prevention or other objective から、その interior surface に ethylene terephthalate を主たる repeat unit とする polyester film を sheath した metal plate を利用して can manufacture する method が採られるようになってきた。

this 場合 も、contents を充満 後 high temperature で heat sterilization されるが、this 際 acetaldehyde content の低い film を使用しても contents の flavor や odor が改善されないことが 分かってきた。

【0009】this ような problem を解決する method として、Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 47830disclosure には polyethylene terephthalate を water treatment する method が開示されている。

【0010】しかし、water treatment の step において、polyester chip に滞留している fine (resin fine powder) が treated water に浮遊、析出し treatment tank 壁や pipe 壁に滞留して、pipe を詰まらせたり、treatment tank や pipe の洗浄を困難にする or other problem が生じた。

【0011】さらに treated water に浮遊、析出し treatment tank 壁や pipe 壁に滞留した fine が polyester chip に再度滞留して、成形時での crystallization が促進され、transparency の悪い bottle となり、また mouth part crystallization 後の mouth part dimension が standard に合わなくなつて capping deficiency となる problem 等が生じた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題点を解決することにあり、ポリエスチルチップの水処理時の処理槽や配管の汚れを少なくし、ボトルの透明性や口栓部結晶化が良好で、成形時での金型汚れを発生させにくいポリエスチルチップを提供することを目的としている。

### [0013]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のポリエスチルチップは、処理槽中でポリエスチルチップを水処理して得たポリエスチルチップであって、該ポリエスチルのファイン含量が 20ppm 以下であることを特徴とする。

【0014】ここで、ファインとは JIS-Z8801 による呼び寸法 425 μm の標準網篩いを通過したポリエスチルの微粉末を意味し、ファイン量は後述の測定法によって測定する。

【0015】この場合において、ポリエスチルが、極限粘度 0.55~1.30 デシリットル/グラムの主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエスチルとすることができます。

【0016】また、ポリエスチルが、主たる繰り返し単位がエチレンナフタレートから構成されるポリエスチルとすることができます。

### [0017]

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリエスチルチップの実施の形態について説明する。

【0018】本発明に用いられるポリエスチルは、好ましくは、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とから得られる結晶性ポリエスチルであり、さらに好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 85 モル%以上含むポリエスチルであり、特に好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 95 モル%以上含むポリエスチルである。

【0019】本発明に用いられるポリエスチルを構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

【0020】また、本発明に用いられるポリエスチルを構成するグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール等が挙げられる。

【Problems That Invention Seeks to Solve】this invention は、Prior Art の problem を解決することにあり、polyester chip の water treatment 時の treatment tank や pipe の汚れを少なくし、bottle の transparency や mouth part crystallization が良好で、成形時での mold fouling を発生して にくい polyester chip を提供することを objective としている。

### [0013]

【problem を解決するための means】上記 objective を達成するため、this invention の polyester chip は、treatment tank 中で polyester chip を water treatment して獲得した polyester chip で、said polyester の fine content が 20ppm or less であることを 特徴とする。

【0014】ここで、fine とは JIS -Z8801 で呼び dimension 425μm の standard net sieve を通過した polyester の fine powder を意味し、fine 量は後述の measurement method で測定する。

【0015】this 場合 において、polyester が、intrinsic viscosity 0.55~1.30deciliter /gram の主たる repeat unit が ethylene terephthalate から configuration される polyester とできる。

【0016】また、polyester が、主たる repeat unit が ethylene naphthalate から configuration される polyester とできる。

### [0017]

【Embodiment of Invention】以下、this invention の polyester chip の embodiment について説明する。

【0018】this invention に用いられる polyester は、preferably、主として aromatic dicarboxylic acid component と glycol component から 獲得される crystalline polyester で、さらに preferably，aromatic dicarboxylic acid unit が acid component の 85mole % or more 含む polyester で、particularly preferably，aromatic dicarboxylic acid unit が acid component の 95mole % or more 含む polyester である。

【0019】this invention に用いられる polyester を configuration する aromatic dicarboxylic acid component としては、terephthalic acid , 2, 6 -naphthalenedicarboxylic acid , diphenyl -4, 4'-dicarboxylic acid , diphenoxyl ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid およびその functional derivative 等が挙げられる。

【0020】また、this invention に用いられる polyester を configuration する glycol component としては、ethyleneglycol , trimethylene glycol , tetramethylene glycol , cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic glycol 等が挙げられる。

【0021】前記ポリエステル中に共重合して使用される酸成分としては、テレフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

【0022】前記ポリエステル中に共重合して使用されるグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

【0023】さらに、ポリエステルが実質的に線状である範囲内で多官能化合物、例えばトリメリット酸、トリメンシン酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等を共重合してもよく、また単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

【0024】本発明に用いられるポリエステルの好ましい一例は、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのはエチレンテレフタレート単位を95モル%以上含む線状ポリエステル、すなわち、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称)である。

【0025】また、本発明に用いられるポリエステルの好ましい他の一例は、主たる繰り返し単位がエチレン-2、6-ナフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン-2、6-ナフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレン-2、6-ナフタレート単位を95モル%以上含む線状ポリエステル、すなわち、ポリエチレンナフタレートである。

【0026】上記のポリエステルは、従来公知の製造方法によって製造することができる。

すなわち、PETの場合には、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成

【0021】前記polyester中に共重合して使用されるacid componentとしては, terephthalic acid, 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid, isophthalic acid, diphenyl-4, 4'-dicarboxylic acid, diphenoxylethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid, p-hydroxybenzoic acid, hydroxycaproic acid or other oxyacid およびそのfunctional derivative, adipic acid, sebacic acid, succinic acid, glutaric acid, dimer acid or other aliphatic dicarboxylic acid およびそのfunctional derivative, hexahydroterephthalic acid, hexahydroisophthalic acid, cyclohexane dicarboxylic acid or other cycloaliphatic dicarboxylic acid およびそのfunctional derivative 等が挙げられる。

【0022】前記polyester中に共重合して使用されるglycol componentとしては, ethyleneglycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, diethylene glycol, neopentyl glycol or other aliphatic glycol, bisphenol A, bisphenol Aのalkylene oxide adduct or other aromatic glycol, polyethylene glycol, polybutylene glycol or other polyalkylene glycol等が挙げられる。

【0023】さらに, polyesterが実質的にlinear stateである範囲内でpolyfunctional compound, for example trimellitic acid, trimesic acid, pyromellitic acid, tri carbaryl acid, glycerine, pentaerythritol, trimethylolpropane等を共重合してもよく、またmonofunctional compound, for example benzoic acid, naphthoic acid等を共重合してもよい。

【0024】this inventionに用いられるpolyesterの好ましいone exampleは、主たるrepeat unitがethylene terephthalateからconfigurationされるpolyesterで、さらにpreferably ethylene terephthalate unitを85mole%or more含むlinear polyesterで、特に好ましいのはethylene terephthalate unitを95mole%or more含むlinear polyester, namely, polyethylene terephthalate(以下,PETと略称)である。

【0025】また、this inventionに用いられるpolyesterの好ましい他のone exampleは、主たるrepeat unitがethylene-2, 6-naphthalateからconfigurationされるpolyesterで、さらにpreferably ethylene-2, 6-naphthalate unitを85mole%or more含むlinear polyesterで、特に好ましいのは, ethylene-2, 6-naphthalate unitを95mole%or more含むlinear polyester, namely, polyethylene naphthalateである。

【0026】上記のpolyesterは, prior public knowledgeのmanufacturing methodで製造できる。

namely, PETの場合, terephthalic acidとethyleneglycolおよび必要により他のcopolymer componentを直接反

分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、又は、テレフタル酸ジメチルとエチレン glycol 及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。

さらに極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含量等を低下させるために固相重合を行ってもよい。

【0027】前記溶融重縮合反応は、回分式反応装置で行ってもよいしました連続式反応装置で行ってもよい。

これらいずれの方式においても、溶融重縮合反応は 1 段階で行ってもよいし、また多段階に分けて行ってもよい。

固相重合反応は、溶融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことができる。

溶融重縮合と固相重合は連続で行ってもよいし、分割して行ってもよい。

【0028】直接エステル化法による場合は、重縮合触媒として Ge、Sb、Ti の化合物が用いられるが、特に Ge 化合物又はこれと Ti 化合物の混合使用が好都合である。

【0029】Ge 化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末又はエチレン glycol のスラリー、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液又はこれにエチレン glycol を添加加熱処理した溶液等が使用されるが、特に本発明で用いるポリエステルを得るには二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液、又はこれにエチレン glycol を添加加熱した溶液を使用するのが好ましい。

これらの重縮合触媒はエステル化工程中に添加することができる。

Ge 化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル樹脂中の Ge 残存量として 10~150ppm、好ましくは 13~100ppm、さらに好ましくは 15~70ppm である。

【0030】Ti 化合物としては、テトラエチルチタナート、テトライソプロピルチタナート、テトラ-n-プロピルチタナート、テトラ-n-ブチルチタナート等のテトラアルキルチタナート及びそれらの部分加水分解物、磷酸チタニル、磷酸チタニルアンモニウム、磷酸チタニルナトリウム、磷酸チタニルカリ

応して水を除去し esterification した後、vacuum 下に condensation polymerization を行なう direct esterification、又は dimethyl terephthalate と ethyleneglycol および必要により他の copolymer component を反応して methyl alcohol を除去し ester exchange 後、vacuum 下に condensation polymerization を行なう transesterification method により製造される。

さらに intrinsic viscosity を増大して、acetaldehyde content 等を低下するため solid phase polymerization を行なってもよい。

【0027】前記 melt condensation polymerization reaction は、batch equipment で行なってもよいしました continuous reaction device で行なってもよい。

これらいずれの system においても、melt condensation polymerization reaction は single step で行なってもよいし、また multiple steps に分けて行なってもよい。

solid phase polymerization reaction は、melt condensation polymerization reaction と同様、batch equipment or continuous equipment で行なうことができる。

melt condensation polymerization と solid phase polymerization は連続で行なってもよいし、分割して行なってもよい。

【0028】direct esterification で場合は、condensation catalyst として Ge、Sb、Ti の compound が用いられるが、特に Gecomponent 又はこれと Ticompound の mixed use が conducive である。

【0029】Gecomponent としては、irregular germanium dioxide、crystalline germanium dioxide powder 又は ethyleneglycol の slurry、crystalline germanium dioxide を水に thermal decomposition した solution 又はこれに ethyleneglycol を添加 heat treatment した solution 等が使用されるが、特に this invention で用いる polyester を得るには germanium dioxide を水に thermal decomposition した solution、又はこれに ethyleneglycol を添加加熱した solution を使用するのが好ましい。

これらの condensation catalyst は esterification step 中に添加できる。

Gecomponent を使用する場合、その amount used は polyester resin 中の Geresidual amount として 10~150ppm、preferably 13~100ppm、さらに preferably 15~70ppm である。

【0030】Ticompound としては、tetraethyl titanate、tetraisopropyl titanate、tetra-n-propyl titanate、tetra-n-butyl titanate or other tetraalkyl titanate およびそれらの partial hydrolysis product、oxalic acid titanyl、oxalic acid titanyl ammonium、oxalic acid titanyl sodium、oxalic acid titanyl potassium、oxalic acid titanyl calcium、oxalic acid titanyl

ウム、亜酸チタニルカルシウム、亜酸チタニルストロンチウム等の亜酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。

Ti 化合物は、生成ポリマー中の Ti 残存量として 0.1~10ppm の範囲になるように添加する。

【0031】Sb 化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。

Sb 化合物は、生成ポリマー中の Sb 残存量として 50~250ppm の範囲になるように添加する。

【0032】また、安定剤として、磷酸、ポリ磷酸やトリメチルfosfate 等の磷酸エステル類等を使用するのが好ましい。

これらの安定剤はテレフタル酸とエチレングリコールのスラリー調合槽からエステル化反応工程中に添加することができる。

P 化合物は、生成ポリマー中の P 残存量として 5~100ppm の範囲になるように添加する。

【0033】また、ポリエステルに共重合されたジエチレングリコール含量を制御するためにエステル化工程に塩基性化合物、例えばトリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン等の第 3 級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム等の第 4 級アンモニウム塩等を加えることができる。

【0034】本発明に用いられるポリエステル、特に、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は 0.50~1.30 デシリットル/グラム、好ましくは 0.55~1.20 デシリットル/グラム、さらに好ましくは 0.60~0.90 デシリットル/グラムの範囲である。

極限粘度が 0.50 デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。

また、1.30 デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなつて熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0035】また本発明に用いられるポリエステル、特に、主たる繰り返し単位がエチレン-2、6-フタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は 0.40~1.00 デシリットル/グラム、好ましくは 0.42~0.95 デシリットル/グラム、さらに好ましくは 0.45~0.90 デシリットル/グラムの範囲である。

strontium or other oxalic acid titanyl compound , titanium trimellitate , titanium sulfate , titanium chloride 等が挙げられる。

Ticomponent は、produced polymer 中の Ti residual amount として 0.1 ~10ppm の範囲になるように添加する。

【0031】Sb compound としては, antimony trioxide , antimony acetate , antimony tartrate , potassium antimony tartrate , antimony oxychloride , antimony glycolate , antimony pentoxide , triphenyl antimony 等が挙げられる。

Sb compound は、produced polymer 中の Sb residual amount として 50~250ppm の範囲になるように添加する。

【0032】また, stabilizer として, phosphoric acid , poly phosphoric acid や trimethyl phosphate or other phosphate ester 類等を使用するのが好ましい。

これらの stabilizer は terephthalic acid and ethyleneglycol の slurry blending tank から esterification reaction step 中に添加できる。

Pcompound は、produced polymer 中の Presidual amount として 5~100ppm の範囲になるように添加する。

【0033】また, polyester に共重合された diethylene glycol content を制御するために esterification step に basic compound , for example triethylamine , tri- n- butylamine or other tertiary amine , tetraethyl ammonium hydroxide or other quaternary ammonium salt 等を加えるこができる。

【0034】this invention に用いられる polyester , 特に, 主たる repeat unit が ethylene terephthalate から configuration される polyester の intrinsic viscosity は 0.50~1.30deciliter /gram , preferably 0.55~1.20deciliter /gram , さらに preferably 0.60~0.90deciliter /gram の範囲である。

intrinsic viscosity が 0.50deciliter /gram 未満では、獲得した molded article or other mechanical property が悪い。

また, 1.30deciliter /gram を越える場合 は, molding machine 等で 溶解 時に resin temperature が高くなつて thermal decomposition が激しくなり, fragrance retention に影響を及ぼす free low molecular weight compound が増加したり, molded article が yellow に着色する or other problem が起こる。

【0035】また this invention に用いられる polyester , 特に, 主たる repeat unit が ethylene -2, 6 -phthalate から configuration される polyester の intrinsic viscosity は 0.40~1.00deciliter /gram , preferably 0.42~0.95deciliter /gram , さらに preferably 0.45~0.90deciliter /gram の範囲である。

極限粘度が 0.40 デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。

また、1.00 デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなつて熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0036】ポリエステルのチップの形状は、シリンダー型、角型、又は扁平な板状等のいずれでもよく、その大きさは、縦、横、高さがそれぞれ通常 1.6~3.5mm、好ましくは 1.8~3.5mm の範囲である。

例えばシリンダー型の場合は、長さは 1.8~3.5mm、径は 1.8~3.5mm 程度であるのが実用的である。

また、チップの重量は 15~30mg/個の範囲が実用的である。

【0037】また、本発明に用いられるポリエステルのアセトアルデヒド含量は 10ppm 以下、好ましくは 8ppm 以下、さらに好ましくは 5ppm 以下、ホルムアルデヒド含量は 7ppm 以下、好ましくは 6ppm 以下、さらに好ましくは 4ppm 以下である。

本発明で用いられるポリエステルのアセトアルデヒド含有量を 10ppm 以下、またホルムアルデヒド含有量を 7ppm 以下にする方法は特に限定されるものではないが、例えば低分子量のポリエステルを減圧下又は不活性ガス雰囲気下において 170~230 deg C の温度で固相重合する方法を挙げることができる。

【0038】また、本発明に用いられるポリエステルに共重合されたジエチレングリコール量は該ポリエステルを構成するグリコール成分の 1.0~5.0 モル%、好ましくは 1.3~4.5 モル%、さらに好ましくは 1.5~4.0 モル%である。

ジエチレングリコール量が 5.0 モル%を越える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含量やホルムアルデヒド含量の増加量が大となり好ましくない。

またジエチレングリコール含量が 1.0 モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

【0039】また、本発明に用いられるポリエステルの環状 3 量体の含有量は 0.50 重量%以下、好ましくは 0.45 重量%以下、さらに好ましくは 0.40 重量%以下である。

intrinsic viscosity が 0.40deciliter /gram 未満では、獲得した molded article or other mechanical property が悪い。

また、1.00deciliter /gram を越える場合は、molding machine 等で溶解時に resin temperature が高くなつて thermal decomposition が激しくなり、fragrance retention に影響を及ぼす free low molecular weight compound が増加したり、molded article が yellow に着色する or other problem が起こる。

【0036】polyester の chip の geometry は、cylinder 型、rectangular type、又は flat platelet or other いずれでもよく、その size は、machine direction and transverse direction、height がそれぞれ通常 1.6~3.5mm、preferably 1.8~3.5mm の範囲である。

for example cylinder 型の場合は、length は 1.8~3.5mm、径は 1.8~3.5mm extent であるのが practical である。

また、chip の weight は 15~30mg /個の範囲が practical である。

【0037】また、this invention に用いられる polyester の acetaldehyde content は 10ppm or less、preferably 8ppm or less、さらに preferably 5ppm or less、formaldehyde content は 7ppm or less、preferably 6ppm or less、さらに preferably 4ppm or less である。

this invention で用いられる polyester の acetaldehyde content を 10ppm or less、また formaldehyde content を 7ppm or less にする method は特に限定されるものではない。for example low molecular weight の polyester を vacuum 下又は inert gas atmosphere 下において 170~230 deg C の temperature で solid phase polymerization する method を挙げられる。

【0038】また、this invention に用いられる polyester に共重合された diethylene total glycol amount は said polyester を configuration する glycol component の 1.0~5.0mole %、preferably 1.3~4.5mole %、さらに preferably 1.5~4.0mole % である。

diethylene total glycol amount が 5.0mole % を越える場合は、thermal stability が悪くなり、molding 時に molecular weight decrease が大きくなったり、また acetaldehyde content や formaldehyde content の increased weight が大となり好ましくない。

また diethylene glycol content が 1.0mole % 未満の場合は、獲得した molded article の transparency が悪くなる。

【0039】また、this invention に用いられる polyester の cyclic trimer の content は 0.50weight % or less、preferably 0.45weight % or less、さらに preferably 0.40weight % or less である。

本発明のポリエステルから耐熱性の中空成形体等を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが、環状3量体の含有量が0.50重量%以上含有する場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

【0040】ポリエステルは、環状3量体などのオリゴマー類が成形時に金型内面や金型のガスの排気口、排気管等に付着することによる金型汚れ等を防止するために、前記の溶融重縮合又は固相重合の後に水との接触処理を行う。

【0041】水との接触処理の方法としては、水中に浸ける方法が挙げられる。

水との接触処理を行う時間としては5分~2日間、好ましくは10分~1日間、さらに好ましくは30分~10時間であり、水の温度としては20~180deg C、好ましくは40~150deg C、さらに好ましくは50~120deg Cである。

【0042】水処理方法が連続的に、又はバッチ的のいずれの場合であっても、処理槽から排出した処理水のすべて、あるいは殆どを工業排水としてしまうと、新しい水が多量に入用であるばかりでなく、排水量増大による環境への影響が懸念される。

すなわち、処理槽から排出した少なくとも一部の処理水を、水処理槽へ戻して再利用することにより、必要な水量を低減し、また排水量増大による環境への影響を低減することができ、さらに水処理槽へ返される排水がある程度温度を保持していれば、処理水の加熱量も小さくできる。

【0043】水処理方法が連続的に、又はバッチ的のいずれの場合であっても、処理槽から排出した処理水のすべて、あるいは殆どを工業排水としてしまうと、新しい水が多量に入用であるばかりでなく、排水量増大による環境への影響が懸念される。

すなわち、処理槽から排出した少なくとも一部の処理水を、水処理槽へ戻して再利用することにより、必要な水量を低減し、また排水量増大による環境への影響を低減することができ、さらに水処理槽へ返される排水がある程度温度を保持していれば、処理水の加熱量も小さくできる。

さらに、再利用することにより、水処理槽中に流す処理水の流量を上げることができ、処理槽中の水が不均一になることを防げるため、効率よく

this invention の polyester から heat resistance の hollow molded article 等を成形する場合 は heating mold 内で thermal processing を行なう が, cyclic trimer の content が 0.50weight % or more 含有 する場合 , heating mold surface への oligomer 滞積 が急激に増加し, 獲得した hollow molded article or other transparency が非常に悪化する。

【0040】polyester は, cyclic trimer or other oligomers が成形時に mold interior surface や mold の gas の exhaust port, exhaust pipe 等に滞積 することで mold fouling 等を防止するため、前記の melt condensation polymerization 又は solid phase polymerization の後に水との contact process を行なう 。

【0041】水との contact process の method としては、水中に浸ける method が挙げられる。

水との contact process を行なう 時間 としては 5 min ~2day , preferably 10 min ~1 day , さらに preferably 30 分 ~10 hours で，水の temperature としては 20~180 deg C, preferably 40~150 deg C, さらに preferably 50~120 deg C である。

【0042】water treatment method が continuous に、又は batchwise のいずれ で も、treatment tank から排出した treated water のすべて、あるいは殆どを industry wastewater と して しま うと、新 しい 水 が large amount に 入用 で あるばかりでなく、waste water increase で environment への影響が懸念される。

namely, treatment tank から排出した少なくとも一部の treated water を、water treatment 槽へ戻して再利用することにより、必要な water amount を低減し、また waste water increase で environment への影響を低減するこが でき、さらに water treatment 槽へ返される wastewater が certain extent temperature を保持していれば、treated water の amount of heating も小さくできる。

【0043】water treatment method が continuous に、又は batchwise のいずれ で も、treatment tank から排出した treated water のすべて、あるいは殆どを industry wastewater と して しま うと、新 しい 水 が large amount に 入用 で あるばかりでなく、waste water increase で environment への影響が懸念される。

namely, treatment tank から排出した少なくとも一部の treated water を、water treatment 槽へ戻して再利用することにより、必要な water amount を低減し、また waste water increase よる environment への影響を低減するこが でき、さらに water treatment 槽へ返される wastewater が certain extent temperature を保持していれば、treated water の amount of heating も小さくできる。

さらに、再利用することにより、water treatment 槽中に流す treated water の flow を上げるこが でき、treatment tank 中の水が nonuniform になるこを 防げるため、効率よく water

水処理を行うことができ、品質の安定した樹脂が得られる。

さらに、水処理にはポリエステルチップに付着したファインを洗い流す効果もあるが、流量を上げることができるために、ファインの少ない品質の安定した樹脂が得られる。

【0044】しかし処理槽から排出される処理水には、処理槽にポリエステルのチップを受け入れる段階で既にポリエステルのチップに付着しているファインや、水処理時にポリエステルのチップ同士あるいは処理槽壁との摩擦で発生するポリエステルのファインが含まれている。

したがって、処理槽から排出した処理水を再度処理槽へ戻して再利用すると、処理槽内の処理水に含まれるファイン量は次第に増えていく。

そのため、処理水中に含まれているファインが処理槽壁や配管壁に付着して、配管を詰まらせることがある。

また処理水中に含まれているファインが再びポリエステルのチップに付着し、その後、水分を乾燥除去する段階でポリエステルのチップにファインが静電効果により付着するため、ポリエステルのファイン含量が非常に多くなる。

特に、水処理によりファインが洗い流された場合でも、乾燥工程の後にポリエステルチップ貯蔵サイロを設けてチップを一時的に貯蔵する場合には、気力輸送配管や気力輸送設備等とチップとの衝突接触によりファインの発生が極端に増加する。

【0045】ポリエステル製造工程において発生するファインには結晶化促進効果があるが、水処理工程を経たポリエステルチップから前記のような工程で発生したファインの結晶化促進効果は非常に高いことが判明した。

このようなファインによりポリエステルの結晶性が促進されて、得られたボトルの透明性は悪くなり、またボトル口栓部結晶化時の結晶化度が過大となって口栓部の寸法が規格に入らなくなり、そのため口栓部のキャッピング不良、したがって内容物の漏れの原因になる。

【0046】本発明は、水処理終了後乾燥させたポリエステルチップのファイン量を 100ppm 以下、好ましくは 50ppm 以下、さらに好ましくは 20ppm 以下に低下させることによって上記の問題点を解決するものである。

ポリエステルチップのファイン量が 100ppm を越える場合には、ポリエステルの結晶性が促進されて、透明性の悪いボトルとなったり、また口栓

treatment を行なうことができ、quality の安定した resin が獲得される。

さらに、water treatment には polyester chip に滞留した fine を洗い流す効果もあるが、flow を上げることができるため、fine の少ない quality の安定した resin が獲得される。

【0044】しかし treatment tank から排出される treated water には、treatment tank に polyester の chip を受け入れる step で既に polyester の chip に滞留している fine や、water treatment 時に polyester の chip 同士あるいは treatment tank 壁との摩擦で発生する polyester の fine が含まれている。

したがって、treatment tank から排出した treated water を再度 treatment tank へ戻して再利用すると、treatment tank 内の treated water に含まれる fine 量は次第に増えていく。

そのため、treated water 中に含まれている fine が treatment tank 壁や pipe 壁に滞留して、pipe を詰まらせることがある。

また treated water 中に含まれている fine が再び polyester の chip に滞留し、this 後、moisture を乾燥除去する step で polyester の chip に fine が electrostatic 効果により滞留するため、polyester の fine content が非常に多くなる。

特に、water treatment により fine が洗い流された場合でも、drying process の後に polyester chip 貯蔵 silo を設けて chip を transient に貯蔵する場合、pneumatic transport pipe や pneumatic transport facility 等と chip との衝突接触により fine の発生が極端に増加する。

【0045】polyester production step において発生する fine には crystallization promotion 効果があるが、water treatment step を経た polyester chip から前記のような step で発生した fine の crystallization promotion 効果は extremely high ことが判明した。

this ような fine により polyester の crystalline が促進され、獲得した bottle の transparency は悪くなり、また bottle mouth part crystallization 時の degree of crystallization が excessive となって mouth part の dimension が standard に入らなくなり、そのため mouth part の capping deficiency、したがって contents の漏れの cause になる。

【0046】this invention は、water treatment 終了後乾燥した polyester chip の fine 量を 100ppm or less、preferably 50ppm or less、さらに preferably 20ppm or less に低下することによって上記の problem を解決するものである。

polyester chip の fine 量が 100ppm を越える場合、polyester の crystalline が促進されて、transparency の悪い bottle となったり、また mouth part crystallization 時の

部結晶化時の結晶化度が過大となり、口栓部の寸法が規格に入らなくなり口栓部のキャッピング不良となることがある。

【0047】水処理後の乾燥したポリエスチルチップのファイン量を減少させる方法としては、例えば乾燥後のポリエスチルチップを篩分工程や空気流による分級式ファイン除去装置を通す方法が挙げられる。

このようなファイン除去工程は、ポリエスチルチップを保管又は輸送に使用される容器等に充填する工程の直前に設置するのが好ましい。

【0048】以下に水処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定するものではない。

また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行うためには連続方式の方が好ましい。

【0049】ポリエスチルチップをバッチ方式で水処理をする場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。

すなわち、バッチ方式でポリエスチルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行う。

あるいは回転筒型の処理槽にポリエスチルのチップを受け入れ、回転させながら水処理を行い、水との接触をさらに効率的にすることもできる。

この場合、ポリエスチルチップを処理槽内に投入、充填すると共に処理水を満たし、処理水は必要により継続的又は断続的(総称して連続的ということがある)に循環し、また、継続的又は断続的に一部の処理水を排出して新しい処理水を追加供給して水処理する。

そして、水処理終了後処理槽から排出したポリエスチルチップを乾燥し、引き続きファイン分離処理を行ってポリエスチルのファイン含量を100ppm以下に低下させることによって上記の問題点を解決する。

【0050】ポリエスチルのチップを連続的に水処理する場合は、塔型の処理槽に継続、あるいは断続的にポリエスチルのチップを上部より受け入れ、並流又は向流で水を連続供給して水処理させることができる。

そして、水処理終了後処理槽から排出するポリエスチルチップを乾燥し、引き続きファイン分離処理を行ってポリエスチルのファイン含量を100ppm以下に低下させることによって上記の問題点を解決する。

degree of crystallization が excessive となり、mouth part の dimension が standard に入らなくなり mouth part の capping deficiency となることがある。

【0047】water treatment 後の乾燥した polyester chip の fine 量を減少する method としては、for example 乾燥後の polyester chip を sieve classification step や air stream で classification 式 fine removal apparatus を通す method が挙げられる。

this ような fine removal process は、polyester chip を保管又は輸送に使用される vessel 等に充満する step の直前に設置するのが好ましい。

【0048】以下に water treatment を industrially 行なう method を例示するが、これに限定するものではない。

また processing method は continuous method, batch system のいずれでも差し支えない。industrially 行なうために continuous method の方が好ましい。

【0049】polyester chip を batch system で water treatment をする場合は、silo type の treatment tank が挙げられる。

namely, batch system で polyester の chip を silo へ受け入れ water treatment を行なう。

あるいは rotating cylinder type の treatment tank に polyester の chip を受け入れ、回転しながら water treatment を行い、水との接触をさらに efficient にすることもできる。

this 場合、polyester chip を treatment tank 内に投入、充満すると共に treated water を満たし、treated water は必要により continual 又は discontinuous (generic して continuous ということがある。) に循環し、また、continual 又は discontinuous に一部の treated water を排出して新しい treated water を追加供給して water treatment する。

そして、water treatment 終了 post-treatment 槽から排出した polyester chip を乾燥し、引き続き fine separation を行なつて polyester の fine content を 100ppm or less に低下することによって上記の problem を解決する。

【0050】polyester の chip を continuous に water treatment する場合は、column type の treatment tank に継続、あるいは discontinuous に polyester の chip を upper part より受け入れ、laminar flow 又は countercurrent で水を continuous feed して water treatment できる。

そして、water treatment 終了 post-treatment 槽から排出する polyester chip を乾燥し、引き続き fine separation を行なつて polyester の fine content を 100ppm or less に低下することによって上記の problem を解決する。

【0051】また、本発明において、水処理槽へ供給又は充填するポリエスチルチップのファイン含量を約200ppm以下、好ましくは150ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下に制限するのが望ましい。

【0052】水処理槽へ供給又は充填するポリエスチルチップのファイン含量が約200ppmを越える場合には、処理槽内の処理水中の微粉量が急激に増加するため配管を詰まらせたりするし、また処理後のポリエスチルチップに付着したファイン含量が多くなり、製品ポリエスチルのファイン含量を100ppm以下にするためには大型のファイン除去装置を設置する必要があり、設備費や運転費用が高くなつき問題である。

【0053】水処理槽に投入するポリエスチルチップのファイン量を減少させる方法としては、例えば固相重合後のポリエスチルチップを篩分工程や空気流によるファイン除去工程を通す方法が挙げられる。

【0054】また、本発明において、ポリエスチルチップの連続式水処理法の場合は処理槽からポリエスチルチップと共に排水する処理水の微粉量を1000ppm以下、好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは300ppm以下に維持しながら処理槽から排出される処理水の一部を処理槽に戻して繰り返し使用するのが望ましい。

またバッチ式水処理法の場合は、水処理の終了時点での水中の微粉量は1000ppm以下、好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは300ppm以下にるように処理槽から排出された処理水の少なくとも一部を処理槽に戻して繰り返し使用する。

ここで、微粉量は後述の測定法によって求めたものである。

【0055】処理槽内の処理水の微粉量の増加を抑えるために、処理槽から排出した処理水が再び処理槽に返されるまでの工程で少なくとも1ヶ所以上にファインを除去する装置を設置する。

ファインを除去する装置としてはフィルター濾過装置、膜濾過装置、沈殿槽、遠心分離器、泡沫同伴処理機等が挙げられる。

例えばフィルター濾過装置であれば、方式としてベルトフィルター方式、バグフィルター方式、カートリッジフィルター方式、遠心濾過方式等の濾過装置が挙げられる。

中でも連続的に行なうにはベルトフィルター方式、遠心濾過方式、バグフィルター方式の濾過装置

【0051】また、this invention に於て、water treatment 槽へ供給又は充填する polyester chip の fine content を約200ppm or less, preferably 150ppm or less,さらに preferably 100ppm or less に制限するのが望ましい。

【0052】water treatment 槽へ供給又は充填する polyester chip の fine content が約200ppmを越える場合、treatment tank 内の treated water 中の powder amount が急激に増加するため pipe を詰まらせたりするし、また処理後の polyester chip に滞留した fine content が多くなり、product polyester の fine content を100ppm or less にするためには large type の fine removal apparatus を設置する必要があり、facilities cost や operating cost が高くなつき problem である。

【0053】water treatment 槽に投入する polyester chip の fine 量を減少する method としては、for example solid phase polymerization 後の polyester chip を sieve classification step や air stream で fine removal process を通す method が挙げられる。

【0054】また、this invention に於て、polyester chip の continuous system water treatment method の場合は treatment tank から polyester chip と共に wastewater する treated water の powder amount を1000ppm or less, preferably 500ppm or less,さらに preferably 300ppm or less に維持しながら treatment tank から排出される treated water の一部を treatment tank に戻して repetitive use するのが望ましい。

また batch type water treatment method の場合は、water treatment の finish time での水中の powder amount は1000ppm or less, preferably 500ppm or less,さらに preferably 300ppm or less にするように treatment tank から排出された treated water の少なくとも一部を treatment tank に戻して repetitive use する。

ここで、powder amount は後述の measurement method で求めたものである。

【0055】treatment tank 内の treated water の powder amount の増加を抑えるために、treatment tank から排出した treated water が再び treatment tank に返されるまでの step で少なくとも1places 以上に fine を除去する device を設置する。

fine を除去する device としては filtration device, membrane filtration device, precipitation tank, centrifuge, foam 同伴 processor 等が挙げられる。

for example filtration device であれば、system として belt filter system, bag filter system, cartridge filter system, centrifugal filtration system or other filtration apparatus が挙げられる。

中でも continuous に行なうには belt filter system, centrifugal filtration system, bag filter system の filtration

が適している。

またベルトフィルター方式の濾過装置であれば濾材としては、紙、金属、布等が挙げられる。

またファインの除去と処理水の流れを効率よく行うため、フィルターの目のサイズは 5~100 μm、好ましくは 10~70 μm、さらに好ましくは 15~40 μm がよい。

【0056】ポリエステルチップを工業的に水処理する場合、処理に用いる水が大量であることから天然水(工業用水)や排水を再利用して使用することが多い。

通常この天然水は、河川水、地下水などから採取したもので、水(液体)の形状を変えないまま、殺菌、異物除去等の処理をしたものを使う。

また、一般に工業的に用いられる天然水には、自然界由来の、ケイ酸塩、アルミニケイ酸塩等の粘土鉱物を代表とする無機粒子や細菌、バクテリア等や、腐敗した植物、動物に起源を有する有機粒子を多く含有している。

これらの天然水を用いて水処理を行うと、ポリエステルチップに粒子が付着、浸透して結晶核となり、このようなポリエステルチップを用いた中空形容器の透明性が非常に悪くなる。

【0057】したがって、ポリエステルチップを水処理するために系外から導入する水として、粒径 1~25 μm の粒子を 10~50000 個/10cc 含む水を利用することが必要である。

処理水中の粒径 25 μm を越える粒子は、特に規定するものではないが、好ましくは 2000 個/10cc 以下、より好ましくは 500 個/10cc 以下、さらに好ましくは 100 個/10cc、特に好ましくは 10 個/10cc 以下である。

【0058】なお、処理水中の粒径 1 μm 未満の粒子に関しては、本発明で特に規定するものではないが、透明な樹脂や適正な結晶化速度の樹脂を得るためにには、少ない方が好ましい。

粒径 1 μm 未満の粒子数としては好ましくは 100000 個/10cc 以下、より好ましくは 50000 個/10cc 以下、さらに好ましくは 20000 個/10cc 以下、特に好ましくは 10000 個/10cc 以下である。

1 μm 以下の粒子を水中から除去、コントロールする方法としてはセラミック膜、有機膜等の膜を用いた精密濾過法や限外濾過法、等を用いることができる。

【0059】以下に水処理に用いる、粒径 1~25 μm の粒子を 10~50000 個/10cc 含む水を得る方法を

apparatus が適している。

また belt filter system の filtration apparatus であれば filter material としては, paper, metal, fabric 等が挙げられる。

また fine の除去と treated water の流れを効率よく行なうため, filter の目の size は 5~100 μm, preferably 10~70 μm, さらに preferably 15~40 μm がよい。

【0056】polyester chip を industrially に water treatment する場合、処理に用いる水が large scale であることから natural water (industrial water) や wastewater を再利用して使用するこが多い。

通常 this natural water は, river water, underground water 等から復調したもので、水 (liquid) の geometry を変えないまま, sterilization, foreign matter removal or other 処理をしたことを言う。

また、一般に industrially に用いられる natural water には、natural world 派生の, silicate, aluminosilicate or other clay mineral を代表とする inorganic particle や bacteria, bacteria 等や, spoilage した plant, animal に origin を有する organic particle を多く含有している。

これらの natural water を用いて water treatment を行なうと, polyester chip に particle が滞積、浸透して crystal nucleus となり、this ような polyester chip を用いた hollow molding vessel の transparency が非常に悪くなる。

【0057】したがって、polyester chip を water treatment するために outside the system から導入する水として, particle diameter 1~25 μm の particle を 10~50000 個/10cc 含む水を利用するこが必要である。

treated water 中の particle diameter 25 μm を越える particle は、特に規定するものではない。preferably 2000 個/10cc or less, more preferably 500 個/10cc or less, さらに preferably 100 個/10cc, particularly preferably 10 個/10cc or less である。

【0058】なお、treated water 中の particle diameter 1 μm 未満の particle に関しては、this invention で特に規定するものではない。transparent resin や proper crystallization rate の resin を得るためにには、少ない方が好ましい。

particle diameter 1 μm 未満の number of particles としては preferably 100000 個/10cc or less, more preferably 50000 個/10cc or less, さらに preferably 20000 個/10cc or less, particularly preferably 10000 個/10cc or less である。

1 μm or less の particle を水中から除去、制御する method としては ceramic membrane, organic film or other film を用いた precision filtration 法や ultrafiltration method, 等を使用できる。

【0059】以下に water treatment に用いる、particle diameter 1~25 μm の particle を 10~50000 個/10cc 含む水を得る

例示する。

【0060】水中の粒子数を 50000 個/10cc 以下にする方法としては、工業用水等の自然水を処理槽に供給するまでの工程の少なくとも 1 ケ所以上に粒子を除去する装置を設置する。

好ましくは自然界の水の採取口から、前記した処理槽、処理槽から排水した水を再度処理槽に戻す配管、ファイン除去装置等、水処理に必要な付帯設備を含めた処理装置に至るまでの間に粒子を除去する装置を設置し、処理装置に供給する水中の、粒径 1~25 μm の粒子の含有量を 10~50000 個/10cc にすることが好ましい。

処理槽内の処理水の粒子を除去する装置としては前記の水中のファイン除去装置を使用することができる。

【0061】また、天然水には、Na、Mg、Ca 等の金属イオンを大量に含んでいる場合があり、このような天然水を用いて水処理を行うと、これらがポリエステルチップに付着、浸透して結晶化促進剤として作用し、このようなポリエステルチップを用いた中空成形容器の透明性が非常に悪くなる。

【0062】したがって、天然水を水処理に使用する場合は、イオン交換装置等によってこれらの金属イオンを約 1.0mg/l リットル以下に低減させておくことが必要である。

【0063】水処理したポリエステルチップは振動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、乾燥工程へ移送する。

当然のことながら水切り装置でポリエステルチップと分離された水はフィルター式濾過装置、遠心分離器等のファイン除去の装置へ送られ、再度水処理に用いることができる。

【0064】ポリエステルチップの乾燥は通常用いられるポリエステルチップの乾燥処理を用いることができる。

連続的に乾燥する方法としては上部よりポリエステルチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。

乾燥ガス量を減らし、効率的に乾燥する方法としては回転ディスク型加熱方式の連続乾燥機が選ばれ、少量の乾燥ガスを通気しながら、回転ディスクや外部ジャケットに加熱蒸気、加熱媒体などを供給した粒状ポリエステルチップを間接的に乾燥することができる。

method を例示する。

【0060】水中の number of particles を 50000 個/10cc or less にする method としては、industrial water or other natural water を treatment tank に供給するまでの step の少なくとも 1 places 以上に particle を除去する device を設置する。

preferably natural world の水の復調 口から、前記した treatment tank , treatment tank から wastewater した水を再度 treatment tank に戻す pipe , fine removal apparatus 等、water treatment に必要な attached facility を含めた treatment apparatus に至るまでの間に particle を除去する device を設置し、treatment apparatus に供給する水中の、particle diameter 1~25μm の particle content を 10~50000 個/10cc にすることが 好ましい。

treatment tank 内の treated water の particle を除去する device としては前記の水中の fine removal apparatus を使用できる。

【0061】また、natural water には、Na, Mg, Ca or other metal ion を large scale に含んでいる場合 があり、this ような natural water を用いて water treatment を行なうと、これらが polyester chip に滞積、浸透して crystallization promotor として作用し、this ような polyester chip を用いた hollow molding container の transparency が非常に悪くなる。

【0062】したがって、natural water を water treatment に使用する場合は、ion-exchanger tower 等でこれらの metal ion を約 1.0mg/liter or less に低減して おくことが 必要である。

【0063】water treatment した polyester chip は vibrating sieve , Simon cutter or other water cutting apparatus で dewatering し、drying process へ移送する。

obvious ことながら water cutting apparatus で polyester chip と分離された水は filter 式 filtration apparatus , centrifuge or other fine 除去の device へ送られ、再度 water treatment に使用できる。

【0064】polyester chip の乾燥は通常、用いられる polyester chip の drying を使用できる。

continuous に乾燥する method としては upper part より polyester chip を供給し、bottom より dry gas を gas permeation する hopper type の gas permeation dryer が通常 使用される。

dry gas amount を減らし、efficient に乾燥する method としては rotating disk type heating system の continuous dryer が選ばれ、trace の dry gas を gas permeation しながら、rotating disk や outside jacket に heated vapor , heated medium 等 を供給した granular polyester chip を indirect に乾燥できる。

【0065】バッチ方式で乾燥する乾燥機としてはダブルコーン型回転乾燥機が用いられ、真空下であるいは真空下少量の乾燥ガスを通気しながら乾燥することができる。

あるいは大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

【0066】乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステルの加水分解や熱酸化分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

#### 【0067】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

#### 【0068】(1)ポリエステルの極限粘度(IV)

1,1,2,2-テトラクロロエタン/フェノール(2:3 重量比)混合溶媒中 30 deg C での溶液粘度から求めた。

#### 【0069】(2)密度

四塩化炭素/n-ヘプタン混合溶媒の密度勾配管で 25 deg C で測定した。

#### 【0070】(3)ポリエステルの環状 3 量体の含量

試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加えて希釈する。

これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。

濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法よりエチレンテレフタレート単位から構成される環状 3 量体を定量した。

#### 【0071】(4)ファインの含量測定

樹脂約 0.5kg を JIS-Z8801 による呼び寸法 425  $\mu\text{m}$  の金網をはった網篩い(直径 30cm)の上に乗せ、上から 0.1% のカチオン系界面活性剤(アルキルトリメチルアンモニウムクロライド)水溶液水を 2 リットル/分の流量でシャワー状にかけながら、全振幅幅約 7cm、60 往復/1 分で 1 分間篩つた。

この操作を繰り返し、樹脂を合計 10~30kg 篭つた。

ふるい落とされたファインは界面活性剤水溶液

【0065】batch system で乾燥する dryer としては double cone rotating dryer が用いられ、vacuum 下であるいは vacuum 下 trace の dry gas を gas permeation しながら乾燥できる。

あるいは atmospheric pressure 下で dry gas を gas permeation しながら乾燥してもよい。

【0066】dry gas としては atmospheric air でも差し支えない。polyester の hydrolysis や thermooxidative decomposition で molecular weight decrease を防止する点からは dry nitrogen, dry air が好ましい。

#### [0067]

【Working Example】以下 this invention を Working Example により具体的に説明するが、this invention はこれらの Working Example に限定されるものではない。

なお、this specification 中における主な property value の measurement method を以下に説明する。

#### 【0068】(1) polyester の intrinsic viscosity (IV)

1, 1, 2, 2-tetrachloroethane /phenol (2:3 weight ratio ) mixed solvent 中 30 deg C での solution viscosity から求めた。

#### 【0069】(2) density

carbon tetrachloride /n-heptane mixed solvent の density gradient tube で 25 deg C で測定した。

#### 【0070】(3) polyester の cyclic trimer の content

specimen を hexafluoroisopropanol /chloroform mixed solution に溶解し、さらに chloroform を加えて希釈する。

これに methanol を加えて polymer を析出後、濾過する。

filtrate を evaporating and drying to solid し、dimethyl formamide で定容とし、liquid chromatography method より ethylene terephthalate unit から configuration される cyclic trimer を quantification した。

#### 【0071】(4) fine の content 測定

resin 約 0.5kg を JIS-Z8801 で呼び dimension 425 $\mu\text{m}$  の metal screen をはった net sieve (diameter 30cm) の上に乗せ、上から 0.1 % の cationic surfactant (alkyl trimethyl ammonium chloride) aqueous solution 水を 2 liter per minute の flow で shower state にかけながら、全 vibration amplitude width 約 7cm, 60 往復/1 min で 1 minute sieve つた。

this 操作を繰り返し、resin を total 10~30kg sieve つた。

sieve 落とされた fine は界 surfactant aqueous solution と共に

と共に岩城硝子社製 IG1 ガラスフィルターで濾過して集め、イオン交換水で洗った。

これをガラスフィルターごと乾燥器内で 100 deg C で 2 時間乾燥後、冷却して秤量した。

再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルターの重量を引き、ファイン重量を求めた。

ファイン含量は、ファイン量/篩いにかけた全樹脂重量である。

#### 【0072】(5)ヘイズ(霞度%)

中空成形容器の胴部(肉厚約 4mm)より試料を切り取り、東洋製作所製ヘイズメーターで測定。

#### 【0073】(6)処理水中の微粉量(ppm)

処理槽の処理水中の排出口から JIS 規格 20 メッシュのフィルターを通過した処理水を 1000cc 採取し、岩城硝子社製 IG1 ガラスフィルターで濾過後、100 deg C で 2 時間乾燥し室温下で冷却後、重量を測定して算出する。

【0074】(実施例 1)ISP 社製の GAF フィルターバッグ PE-1P2S(ポリエステルフェルト、濾過精度 1  $\mu$ m)である水中の粒子除去装置 9 を設置し、この装置 9 を経由したイオン交換水の導入口 8、処理槽上部の原料チップ供給口 1、処理槽の処理水上限レベルに位置するオーバーフロー排出口 2、処理槽下部のポリエステルチップと処理水の混合物の排出口 3、オーバーフロー排出口から排出された処理水と、処理槽下部の排出口から排出されたポリエステルチップの水切り装置 4 を経由した処理水が、濾材が紙製の 30  $\mu$ m のベルト式フィルターである濾過装置 5 を経由して再び水処理槽へ送る配管 6、これらのファイン除去済み処理水の導入口 7 及びファイン除去済み処理水中のアセトアルデヒドやグリコール等を吸着処理させる吸着塔 10 を備えた内容量 320 リットルの塔型の、図 1 に示す処理槽を使用してポリエチレンテレフタレート(以下、PET と略称)チップを水処理した。

【0075】固相重合後のポリエステルチップを篩分工程を通過させて得た、ファイン含量が約 130ppm であり、極限粘度が 0.75 デシリトル/グラム、密度が 1.399g/cm<sup>3</sup>、環状 3 量体含量が 0.31 重量%である PET チップを処理水温度 95 deg C にコントロールされた水処理槽へ 50kg/時間の速度で処理槽の上部 1 から連続投入を開始した。

に Iwaki Glass supplied IG1glass filter で濾過して集め、deionized water で洗った。

これを glass filter ごと dryer 内で 100 deg C で 2 hours 乾燥後、冷却して measured weight した。

再度、deionized water で洗浄、乾燥の同じ 操作を繰り返し、constant mass になったことを 確認し、this weight から glass filter の weight を引き、fine weight を求めた。

fine content は、fine 量/sieve にかけた total resin weight , である。

#### 【0072】(5) haze (haze %)

hollow molding vessel の shaft (thickness 約 4mm ) より specimen を切り取り、Toyo Seisakusho 製 haze meter で測定。

#### 【0073】(6) treated water 中の powder amount (ppm )

treatment tank の treated water 中の exit aperture から JIS standard 20mesh の filter を通過した treated water を 1000cc 復調し、Iwaki Glass supplied IG1glass filter で濾過後、100 deg C で 2 hours 乾燥し room temperature 下で冷却後、weight を測定して算出する。

【0074】(Working Example 1) ISPsupplied の GAFfilter bag PE-1P2S (polyester felt , filter precision 1 $\mu$ m) である水中の particle removal apparatus 9 を設置し、this device 9 を経由 した deionized water の inlet 8, treatment tank upper part の starting material chip supply port 1, treatment tank の treated water upper limit level の位置にある overflow exit aperture 2, treatment tank bottom の polyester chip と treated water の blend の exit aperture 3, overflow exit aperture から排出された treated water と、treatment tank bottom の exit aperture から排出された polyester chip の water cutting apparatus 4 を経由 した treated water が、filter material が paper の 30 $\mu$ m の belt type filter である filtration apparatus 5 を経由 して再び water treatment 槽へ送る pipe 6、これらの fine 除去済み treated water の inlet 7 および fine 除去済み treated water 中の acetaldehyde や glycol 等を adsorption する adsorption column 10 を備えた capacity 320liter の column type の、Figure 1 に示す treatment tank を使用して polyethylene terephthalate (以下、PET と略称) chip を water treatment した。

【0075】solid phase polymerization 後の polyester chip を sieve classification step を通過して 獲得した、fine content が約 130ppm で、intrinsic viscosity が 0.75deciliter /gram , density が 1.399g/cm<sup>3</sup>; cyclic trimer content が 0.31 weight %である PET chip を treated water temperature 95 deg C に制御 された water treatment 槽へ 50kg/hr の velocity で treatment tank の upper part 1 から連続投入を開始した。

投入開始から 5 時間経過後に、PET チップの水処理槽への投入を続けたまま水処理槽の下部 3 から PET チップを 50kg/時間の速度で処理水ごと抜出しを開始すると共に、水切り装置 4 を経由した処理水を濾過装置 5 を経由して再び水処理槽に戻して繰り返し使用を開始した。

100 時間連続運転後の処理した PET チップを乾燥し、サイロ 11 に貯蔵後、気流分級式ファイン除去装置 12 で処理し、10トンコンテナーに充填した。

この PET のファイン含量は約 14ppm であった。

【0076】上記の PET チップを減圧乾燥し、名機製作所製 M-100 射出成形機によりボトルの予備成形体を成形した。

射出成形温度は 295 deg C とした。

次にこの予備成形体の口栓部を、近赤外線ヒーター方式の自家製口栓部結晶化装置で加熱して口栓部を結晶化した。

次にこの予備成形体を COPOPLAST 社製の LB-01E 成形機で縦方法に約 2.5 倍、周方向に約 5 倍の倍率に二軸延伸ブローし、容量が 2000cc の容器を成形した。

延伸温度は 100 deg C にコントロールした。

得られた容器のヘイズは 1.0%で優れた透明性を示す。

【0077】(比較例 1)実施例 1 と同様にして固相重合した PET チップを篩分工程を通過させず、ファイン含量が約 330ppm のままで、実施例 1 と同様の方法で水処理した。

乾燥後サイロに貯蔵し、ファイン除去装置で処理せずに 10 トンコンテナーに充填した。

得られた PET チップのファイン含量は約 280ppm で、実施例 1 と同一方法で得た容器のヘイズは 21.3%と非常に悪かった。

#### 【0078】

【発明の効果】本発明は、処理槽中でポリエスチルチップを水処理して得たポリエスチルチップであって、該ポリエスチルのファイン含量が 20ppm 以下にすることにより、ボトルの透明性や口部結晶化が良好となるポリエスチルチップが得られる。

投入開始から 5 hours passage 後に、PET chip の water treatment 槽への投入を続けたまま water treatment 槽の bottom 3 から PET chip を 50kg/hr の velocity で treated water ごと抜出しを開始すると共に、water cutting apparatus 4 を経由した treated water を filtration apparatus 5 を経由して再び water treatment 槽に戻して repetitive use を開始した。

100 時間 continuous operation 後の処理した PET chip を乾燥し、silo 11 に貯蔵後、stream classification 式 fine removal apparatus 12 で処理し、10ton container に充満した。

this PET の fine content は約 14ppm であった。

【0076】上記の PET chip を reduced pressure drying し、Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) 製 M-100 injection molding machine により bottle の premolded article を成形した。

injection molding temperature は 295 deg C とした。

次に this premolded article の mouth part を、near infrared radiation heater system の homemade mouth part crystallization device で加熱して mouth part を crystallization した。

次に this premolded article を COPOPLAST supplied の LB-01Emolding machine で縦 method に約 2.5 times, circumferential direction に約 5 times の draw ratio に biaxial stretching blowing し、volume が 2000cc の vessel を成形した。

drawing temperature は 100 deg C に制御した。

獲得した vessel の haze は 1.0%で優れた transparency を示す。

【0077】(Comparative Example 1) Working Example 1 と同様にして solid phase polymerization した PET chip を sieve classification step を通過しない、fine content が約 330ppm のままで、Working Example 1 と同様の method で water treatment した。

乾燥後 silo に貯蔵し、fine removal apparatus で処理せずに 10ton container に充満した。

獲得した PET chip の fine content は約 280ppm で、Working Example 1 と同じ method で獲得した vessel の haze は 21.3%と非常に悪かった。

#### [0078]

【Effect of Invention】this invention は、treatment tank 中で polyester chip を water treatment して獲得した polyester chip で、said polyester の fine content が 20ppm or less にすることにより、bottle の transparency や opening crystallization が良好となる polyester chip が獲得される。

## 【図面の簡単な説明】

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図 1】本発明のポリエステルチップの製造に用いられる製造装置の一例の略図である。

【Figure 1】this invention の polyester chip の製造に用いられる production equipment の one example の略図である。

符号の説明】				
Explanation of symbol >				
1 1		原料チップ供給口 starting material chip supply port		
2 2		オーバーフロー排出 overflow discharge		
3 3		ポリエステルチップと処理水との排出口 exit aperture of polyester chip and treated water		
4 4		水切り装置 water cutting apparatus		
5 5		ファイン除去装置 fine removal apparatus		
6 6		配管 pipe		
7 7		処理水導入口 treated water inlet		
8 8		イオン交換水導入口 deionized water inlet		
9 9		粒子除去装置 particle removal apparatus		
10 10		吸着塔 adsorption column		

11		サイロ		
11		silo		
1	2	ファイン除去装置		
1	2	fine removal apparatus		